



**Sérgio Manuel Costa
Miranda**

**Caracterização física de niobatos preparados por
sol-gel**



**Sérgio Manuel Costa
Miranda**

**Caracterização física de niobatos preparados por
sol-gel**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Dr. Manuel Valente, Professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e com co-orientação do Dr. Manuel Graça, Investigador do Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, Cândida e Fernando.

Sem eles o mundo não existiria!

o júri

presidente

Prof. Dr. João Filipe Calapez de Albuquerque Veloso
Prof. Auxiliar Convidado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Carlos José de Macedo Tavares (Arguente)
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade do Minho

Prof. Dr. Manuel Almeida Valente (Orientador)
Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça (Co-Orientador)
Investigador do Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar desejo agradecer aos meus orientadores: Prof. Dr. Manuel Valente e Dr. Manuel Graça todo o apoio, acompanhamento e orientação prestados durante a realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer também as ajudas imprescindíveis da Prof^a. Dr^a. Margarida Facão, do Eng. Jorge Monteiro, bem como a todos os elementos do Laboratório de Sólidos Não Cristalinos e Sistemas Desordenados (LNC) do departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Extendo os agradecimentos à Dr^a. Rosário Soares do Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, à Eng^a. Maria Azevedo de departamento de Química da Universidade de Aveiro, ao Eng. Jorge Corker e Eng^a. Marta Ferro do departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro por toda a ajuda na caracterização das amostras.

Aos técnicos de departamento de Física da Universidade de Aveiro, Ivo Mateus e Miguel Rocha por toda a ajuda prestada.

De uma forma geral gostaria de agradecer a todos os que de alguma forma contribuíram para possibilitar a realização deste trabalho.

palavras-chave

Sol-gel, niobatos, método de Pechini, método dos precursores poliméricos, potássio, nióbio, sódio, ferro, érbio, európio, lítio, vidros, ferroelétricos, filmes finos, substituição iônica, LN, KN, NN, KNbO_3 , NaNbO_3 , LiNbO_3 .

resumo

Foram preparados vidros por sol-gel nos quais aparece a fase $\text{K}_2(\text{NbO})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ quando tratados a 900 °C e a fase $\text{K}_{2,6}\text{Nb}_{11,6}\text{O}_{30}$ a partir dos 1000 °C. Não foi conseguida a fase de KNbO_3 pretendida.

O método de *Pechini* foi adaptado com sucesso e de forma simples, na produção relativamente rápida de resinas com niobatos de lítio, (resinas com LiNbO_3 , não dopadas ou dopadas com 1% e 10% molar de ferro, 1% molar de érbio e 1% molar de európio). Foram conseguidos por spin coating filmes finos com 1, 3 e 6 camadas em Si (100) e em todos eles foi detectada uma fase de LiNbO_3 . Estes filmes apresentam-se densos, com poros, alguma rugosidade superficial e com fendas.

No caso de substratos de vidro foram depositados por spin coating filmes finos desde 1 até 8 camadas que revelaram apenas a presença de NaNbO_3 , indicando assim que ocorre substituição iônica do lítio pelo sódio do substrato.

keywords

Sol-gel, niobates, Pechini method, polymeric precursor method, potassium, niobium, sodium, iron, erbium, europium, lithium, glass, ferroelectric, thin films, ionic replacement, LN, KN, NN, KNbO_3 , NaNbO_3 , LiNbO_3 .

abstract

Glasses were prepared by sol-gel route, in these, at 900 °C forms the $\text{K}_2(\text{NbO})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ phase and $\text{K}_{2.6}\text{Nb}_{11.6}\text{O}_{30}$ at 1000 °C. The wanted KNbO_3 was not obtained.

The *Pechini* method was successfully adjusted, in an easy and in a way that enables the fast production of lithium niobates resin (LiNbO_3 , undoped and doped with iron 1% molar, iron 10% molar, erbium 1% molar and europium 1% molar). Thin films with 1, 3 and 6 layers were obtained through spin coating on Si (100) substrates and in all of them LiNbO_3 formed. These were dense, porous, with some surface roughness and with cracks. In glass substrates, thin films with 1 through 8 layers were deposited, also by spin coating, and x-ray analysis of these revealed the presence of NaNbO_3 , which indicates the ionic replacement of lithium by the sodium from the glass substrate.

Índice:

0 Introdução geral:	1
1 Introdução:	2
2 Estado da arte:	5
3 Vidros com niobato de potássio	9
3.1 Experimental	9
3.1.1 Preparação dos vidros pelo método sol-gel	9
3.1.2 Análises térmicas diferenciais (ATD) dos vidros	13
3.1.3 Tratamentos térmicos dos vidros	14
3.1.4 Técnicas de caracterização usadas	15
3.1.4.1 Difrakção por raios-X (DRX)	15
3.1.4.2 Espectroscopia de impedâncias	16
3.2 Resultados e discussão - Vidros	17
3.2.1 DRX dos vidros	17
3.2.2 Medidas dieléctricas dos vidros	22
4 Filmes finos	27
4.1 Experimental	27
4.1.1 Preparação da resina:	27
4.1.2 Preparação e limpeza dos substratos para deposição de filmes	29
4.1.3 Deposição da resina	29
4.1.4 Análise Térmica Diferencial (ATD) dos filmes finos	30
4.1.5 Tratamentos térmicos dos filmes finos	31
4.1.6 Técnicas de caracterização – filmes finos	33
4.1.6.1 Microscopia óptica	33
4.1.6.2 Difrakção por raios-X (DRX)	34
4.1.6.3 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)	34
4.1.6.4 Espectroscopia de Raman	34
4.2 Resultados e discussão – Filmes finos	35
4.2.1 DRX dos filmes finos	35
4.2.2 EDRX dos filmes finos e substrato de vidro	38
4.2.3 MEV dos filmes finos	40
4.2.4 Raman dos filmes	43
5. Conclusões	49
5.1 Vidros	49
5.2 Filmes Finos	50
Referências:	53

Caracterização física de niobatos preparados por sol-gel

0 Introdução geral:

Desenvolvimentos científicos e tecnológicos recentes na área da fotónica têm denotado a necessidade de (novos) materiais transparentes e opticamente activos para poderem ser usados como amplificadores, interruptores, sensores, transdutores, filtros, etc, de uma forma mais eficiente que os já existentes, ou para originar novos dispositivos [Jain04]. Cerâmicos ou vitrocerâmicos com materiais ferroelétricos como LiNbO_3 (LN→niobato de lítio), KNbO_3 (KN→niobato de potássio) ou NaNbO_3 (NN→niobato de sódio), são materiais importantes para as aplicações tecnológicas supracitadas.

Neste trabalho, foram adaptados processos sol-gel para a obtenção de vitrocerâmicos com incorporação de KN e para a obtenção de filmes finos de LN e NN (método de *Pechini*). Estas amostras poderão ser aperfeiçoadas de modo a permitir o seu uso e incorporação em dispositivos optoelectrónicos. Tal utilização requer normalmente amostras com grande transparência, homogeneidade, densas, sem fendas e pequena dimensão dos poros ou ausência destes. Os processos de produção devem ser simples e versáteis de modo a se adaptarem às exigências das aplicações de destino, permitindo, por exemplo, a incorporação de dopantes com o objectivo de modificar as propriedades ferroelétricas, ópticas e/ou electroópticas.

Este trabalho começa com uma introdução em que se descreve a importância do mesmo e as suas possíveis aplicações. Segue-se um breve resumo do estado da arte. Em seguida é feita uma descrição dos métodos experimentais usados na caracterização das amostras. A descrição das técnicas experimentais usadas para preparar, por sol-gel, os vidros de composições molares $0,92 \text{ SiO}_2 + 0,04 \text{ Nb}_2\text{O}_5 + 0,04 \text{ K}_2\text{O}$, $0,88 \text{ SiO}_2 + 0,06 \text{ Nb}_2\text{O}_5 + 0,06 \text{ K}_2\text{O}$ e $0,82 \text{ SiO}_2 + 0,09 \text{ Nb}_2\text{O}_5 + 0,09 \text{ K}_2\text{O}$ encontra-se imediatamente a seguir. Assim como a apresentação da análise térmica que determina a escolha de temperaturas dos tratamentos térmicos. As várias amostras são caracterizadas fisicamente por difracção de raios-X e são também apresentadas algumas medidas dieléctricas, ao mesmo tempo que se faz uma discussão dos resultados obtidos.

No capítulo seguinte são descritos os procedimentos usados na preparação das resinas de niobato de lítio não dopado e dopado com 1% e 10% de ferro, com 1% de érbio e com 1% de európio. Segue-se a explicação do método usado na deposição por spin coating dos filmes finos, dos resultados obtidos nas análises térmicas diferenciais que justificam a escolha das temperaturas dos tratamentos térmicos efectuados. Seguidamente são apresentados os resultados das várias medições efectuadas, como a microscopia óptica, difracção de raios-X, microscopia electrónica de varrimento e a espectroscopia de Raman. A discussão dos resultados acompanha a apresentação dos mesmos.

Finalmente são apresentadas as conclusões a que se chegou com este trabalho, primeiro sobre os vidros e vidros cerâmicos preparados por sol-gel e depois as conclusões sobre os filmes

finos de niobatos. Nas conclusões são feitas sugestões para o futuro deste trabalho em ambos os seus ramos.

1 Introdução:

As aplicações de materiais na área da fotónica requerem materiais com alta performance funcional aliada à excelente transparência à luz, homogeneidade, alta não linearidade óptica (incluindo geração de segundo harmónico que por sua vez requer alta fracção de volume de fase ferroeléctrica), alinhamento das cristalites de modo a permitir que a resposta óptica seja controlada electricamente e com possibilidade de formar filmes, fibras ou outras formas [Jain04].

Os vitrocerâmicos sendo compostos por uma fase cristalina numa matriz vítrea, não terão provavelmente propriedades tão boas como as correspondentes de um monocristal, no entanto, como os monocristais são frequentemente difíceis de preparar e portanto muito caros e de pequeno tamanho, são muitas vezes preteridos e substituídos por vidros cerâmicos [Jain04].

Os filmes finos são de grande importância tecnológica devido ao elevado número de dispositivos em que podem ser aplicados, como: dispositivos electrocrómicos; fotovoltaicos; fotoluminescentes; sensores, baterias de estado sólido; células solares; células de combustível; gravadores e leitores magneto-ópticos [Alves02]; etc. Tradicionalmente, estes dispositivos são produzidos recorrendo a monocristais [Vas03]. Os filmes finos apresentam vantagens em relação aos monocristais, tal como, a possibilidade de incorporação selectiva de dopantes, o fabrico de estrutura em multicamadas (maior densidade e morfologia superficial mais lisa), etc. [Vas03].

O fabrico de eléctrodos com filmes finos com características ferroeléctricas é importante na área de memórias e microsensores [Li97].

Apesar da maioria dos semicondutores nos circuitos integrados consistir em monocristais, as possíveis vantagens económicas de empregar semicondutores amorfos é promissora [Bou03]. O uso de filmes finos é particularmente aliciante na indústria da micro/optoelectrónica pois estes permitem, ao serem incorporados directamente nos semicondutores, miniaturizar os dispositivos, minimizando também as perdas ópticas [Bou99/1].

A escolha de materiais recaiu sobre o LN, o KN e por “acidente” sobre o NN. Tanto o niobato de lítio (LN) como o niobato de potássio (KN) são conhecidos pelas suas propriedades piezoeléctricas, electroópticas, electroacústicas e fotorefractivas [Bou99/1;Gra06;Sim03/1;Sim05;Bri07;Web05], sendo adicionalmente o LN também conhecido pelas suas propriedades piroeléctricas [Popa03].

Por sua vez o NN é um material interessante por apresentar, à temperatura ambiente, propriedades piezoeléctricas com a aplicação de um campo eléctrico até às altas-frequências. É antiferroeléctrico abaixo da temperatura de Curie ($T_c = 620\text{K}$). Foi verificado que a adição de

pequenas quantidades de outros niobatos, como o LN, o KN ou o AgNbO_3 induz a formação de um composto ferroelétrico à temperatura ambiente [Gra06].

O estudo do LN e de materiais com ele relacionados é de grande interesse para o desenvolvimento de componentes piezoelétricos para altas temperaturas, optoelectrónica integrada, guias de onda para lasers [Popa03], dispositivos acústicos de ondas de superfície e geração de segundo harmónico [Bou99/1]. Dopados com ferro, os cristais de LN têm excelentes propriedades fotorefractivas e são de grande interesse para muitas aplicações como filtros astronómicos, conjugação de fase, multiplexação de divisão de onda e armazenamento holográfico de dados. Têm várias vantagens, forte efeito fotovoltaico, grande coeficiente electro-óptico, alta sensibilidade fotorefractiva e alta eficiência de difracção, embora tenham algumas desvantagens como os longos tempos de resposta [Fang07]. A dopagem com iões de terras raras modifica as propriedades ópticas da matriz e pode torná-la útil para aplicações fotorefractivas, lasers de estado sólido e guias de onda [Popa03].

Muita investigação tem sido feita no sentido de desenvolver cerâmicos para aplicações em condensadores, piezoelétricos, memórias de acesso aleatório ou outras aplicações onde a transparência óptica não é relevante. O processamento por sol-gel destes materiais é particularmente atractivo para a obtenção de filmes finos [Jain04] devido à baixa temperatura de preparação e sinterização [Sim04/1]. Contudo, o processo sol-gel requer precursores, cujos preços são frequentemente elevados, e depende de um processo crítico de secagem (se for muito lento a amostra pode ficar opaca ou no mínimo translúcida e se for muito rápido a amostra parte, aparecem fendas e fica danificada).

Neste trabalho, os vidros com incorporação de KN foram preparados através da mistura, por via líquida, dos seus constituintes até se obter uma dissolução homogénea a nível molecular. Foram de seguida submetidos a um processo de polimerização e gelificação (a gelificação define-se como o processo em que um líquido é transformado numa substância rígida que pode ser removida do contentor original sem sofrer danos [Gra06]). Este gel é transformado em vidro através de tratamentos térmicos, durante os quais o material sofre uma densificação [Gra06].

Os filmes finos de LN têm atraído muita atenção devido ao bom comportamento electro-óptico intrínseco e às excelentes propriedades ópticas não lineares [Popa03]. Estes filmes tem sido preparados por vários métodos como a decomposição metalorgânica [Bou99/1], deposição catódica por rádio-frequência (DCRF), deposição pulsada por laser (PLD), deposição química por vapor (CVD), fase líquida epitaxial (LPE) e por sol-gel [Ono98].

A preparação dos filmes, (por sol-gel), foi realizada usando o método dos precursores poliméricos, (ou método de *Pechini*), que basicamente consiste na preparação de uma resina (pelo método de *Pechini* descrito abaixo), e deposição desta num substrato por spin-coating. Os filmes obtidos são tratados termicamente de modo a promover a cristalização. Este método apresenta vantagens, como: a possibilidade de controlo da estequiometria em soluções aquosas; ser um processo de baixa temperatura; barato e permitir a deposição de filmes finos em grandes superfícies

[Bou99/1;Sim04/1;Zhao06]. Uma desvantagem deste método é, no caso da existência de grande percentagem de carbono, a contracção de volume durante as etapas de secagem e pirólise, (os carbonatos de metais de transição decompõe-se em óxidos metálicos e CO₂), o que provoca o aparecimento de poros e fendas nos filmes. Este problema pode ser minimizado pela redução do carbono no precursor, com a preparação de soluções mais concentradas ou com a alteração das condições térmicas (taxa de aquecimento/arrefecimento, temperatura de patamar e tempo de patamar) [Alves02].

O método de *Pechini* usa complexos de catiões num meio orgânico, cujos precursores são relativamente baratos, dando origem a uma distribuição iónica homogénea para a preparação da resina base. Devido à formação de uma resina poliesterificada durante a sintetização, a segregação de catiões durante a decomposição térmica dos materiais orgânicos não é observável. Este método é baseado na quelação de catiões metálicos e ácidos carboxílicos polifuncionais, tal como o ácido cítrico (C₆H₈O₇), e resultante polimerização promovida pelo uso de etilenoglicol (HOCH₂CH₂OH) e consequente poliesterificação [Zhao06]. Os precursores mais utilizados são metais ligados a grupos orgânicos, normalmente carboxilatos metálicos e alcóxidos modificados que são decompostos por termólise. Torna-se portanto adequado que este processo não favoreça a sublimação e/ou evaporação dos precursores [Alves02]. A solubilidade é essencial para que a mistura ocorra a nível molecular e para ajustar a viscosidade é fundamental que os precursores sejam solúveis em solventes orgânicos [Alves02].

2 Estado da arte:

O processo sol-gel é utilizado para a preparação de vários materiais. Por exemplo *Lai e Li* [Lai07] prepararam filmes de KN-NN com uma espessura de 0,5 μm sobre um substrato de Si (100), partindo de potássio e sódio sólidos e fazendo-os reagir com etanol e com um solvente de 2-methoxyethanol. Obtiveram filmes densos, uniformes e sem fendas, com um tamanho de grão de 50 nm quando tratados a 830 °C.

Zhang e colegas [Zha00] prepararam por spin-coating em substratos de monocristal de MgO (100) e Si (100) filmes nanocristalinos de KLN (potássio, lítio e nióbio) altamente transparentes pelo método de sol-gel. Foram usados os precursores etóxidos de lítio, potássio e nióbio (LiOC_2H_5 , KOC_2H_5 e $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) e tratados termicamente entre 600 °C e 700 °C durante 5 minutos. No substrato de Si foram obtidos filmes policristalinos e no substrato de MgO, filmes policristalinos altamente orientados (002).

Existem alguns trabalhos sobre a preparação de filmes finos através do método dos precursores poliméricos (ou método de *Pechini*), incluindo a preparação de LN [Bou01;Bou99/1/2;Sim03/02;Zhao06;Sou02].

Deve ser referido que os precursores poliméricos devem decompor-se directamente sem evaporar, fundir ou deixar resíduos de carbono, (normalmente alcóxidos e acetatos são os precursores mais usados [Alves02]). É fundamental que apresentem uma alta percentagem de óxidos metálicos e elevada solubilidade em solventes orgânicos. Estes dois requisitos são antagónicos sendo necessário obter o melhor compromisso possível [Alves02].

Filmes finos heteroepitaxiais, com 8 camadas (espessura < 300 nm), de KN foram preparados por *Simões e colegas* [Sim05] utilizando o método de *Pechini* a partir de óxido de nióbio (Nb_2O_5) e de (bi)ftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$), por spin-coating em substratos de MgO (100). Estes filmes têm uma microestrutura densa, sem fendas, com morfologia superficial suave e pouco porosa. Estes investigadores provaram que o índice de refração e as perdas ópticas são muito influenciadas pelo grau de cristalinidade e densidade dos filmes.

Também *Weber e colegas* [Web05] prepararam pelo mesmo processo filmes finos de KN em substrato de alumina (Al_2O_3). Vários factores foram comparados: a viscosidade da resina; o método de deposição (spin ou dip-coating); a razão K/Nb, tratamentos térmicos; o efeito da deposição em multicamada e seus efeitos a nível da microestrutura e na formação de fases. Foi verificado que o uso de uma solução estequiométrica conduz à formação de filmes deficientes em K. Os filmes, tratados a 550 °C, são contínuos, homogéneos e sem fendas, com uma espessura de cerca de 100 nm por camada. O aumento do número de camadas leva à melhoria da homogeneidade e densidade dos filmes. Nos filmes depositados por dip-coating uma viscosidade elevada leva ao aparecimento de fendas enquanto uma viscosidade baixa leva à formação de filmes demasiado finos. A morfologia do substrato tem muita influência na morfologia do filme mas não na formação de fases. Foi verificado que a variação do tempo de rotação do spin-coating não produz alterações na

microestrutura, mas, em qualquer dos métodos maior rotação leva à formação de filmes menos homogêneos.

Bouquet et al. [Bou99/1/2] prepararam filmes finos de niobato de lítio, depositados por dip-coating em substratos de safira, em substratos de silício e de platina. As soluções de citrato de lítio e citrato de nióbio foram preparadas separadamente a partir de Li_2CO_3 e $\text{Nb}(\text{OH})_5$ respectivamente e misturadas a 80 °C. Foi adicionado etilenoglicol durante o aquecimento da mistura e a viscosidade foi ajustada pela adição de uma quantidade controlada de água. Foi verificado que para temperaturas de tratamento térmico mais elevadas (650 °C), o pico do LN no espectro de difracção por raios-X (DRX) era mais intenso mas os filmes estavam mais deteriorados e rugosos devido ao aumento do tamanho de grão. Foi observado que a intensidade do pico máximo de DRX era proporcional ao número de camadas e inversamente proporcional à taxa de aquecimento. No caso de um aquecimento rápido o filme é mais orientado num substrato de safira. Para um maior número de camadas o filme apresenta-se menos rugoso mas menos orientado. Os filmes depositados em silício (111) não apresentam orientação preferencial. Nos filmes tratados termicamente a temperaturas ≥ 850 °C é formada a fase de LiNb_3O_8 que poderá ser consequência da perda de lítio por volatilização ou devido a uma reacção na interface entre a superfície oxidada do silício e o LN para formar um silicato amorfo. A estas temperaturas os filmes apresentam uma porosidade crescente, são rugosos e levam à formação de “ilhas” [Bou99/1]. De referir que esta fase secundária pode ser eliminada por PLD usando alvos enriquecidos em lítio ou aumentando o fluxo de oxigénio durante a deposição. *Bouquet* e colegas recorreram ao método “layer after layer crystallization” que consiste em fazer o tratamento térmico após cada deposição [Bou01].

Ono e colegas [Ono96] estudaram a evolução estrutural de filmes de LN em função da temperatura de tratamento térmico, observando que os filmes de LN em substrato de safira apresentavam uma textura suave e sem poros quando tratados abaixo dos 500 °C. No entanto, quando tratados a 600 °C e a 700 °C apresentam um aumento do tamanho de grão que contribuiu para a deterioração da superfície dos filmes. Resultados similares foram obtidos por *Braunsteim* e colegas [Bra95], possivelmente devido a tensões superficiais que deram origem ao aparecimento de “ilhas” para tratamentos a temperaturas acima dos 700 °C. Estes autores obtiveram filmes de LN orientados num substrato de alumina (Al_2O_3). A resina usada foi obtida pela junção de ácido 2-ethylhexanoic (EHNA) e hidróxido de lítio (LiOH). Ambos foram diluídos em tolueno. Por sua vez o nióbio foi inserido através da reacção do mesmo ácido com um alcóxido de nióbio (etóxido de nióbio) numa atmosfera inerte e condições de refluxo [Bra95].

Quando depositaram por spin coating filmes de LN em substratos de Pt/Ti/SiO₂ (111) *Simões* e colegas [Sim03/1], utilizaram o Li_2CO_3 e o Nb_2O_5 misturados por agitação magnética a 90°C com ácido cítrico e etilenoglicol. Verificaram que minimizavam os defeitos estruturais com o aumento do número de camadas depositadas, ou seja, com o aumento da espessura dos filmes para um mínimo de 200 nm. Estes filmes exibem uma estrutura densa e pouco porosa quando tratados a 500 °C, com o aumento do tamanho de grão, que aumenta com a maior espessura dos filmes e produz alterações ao nível das propriedades dieléctricas e ferroeléctricas. Também depositaram

filmes policristalinos de LN em substratos de Si (100), tratados a 500 °C e com uma espessura de 270 nm, nos quais detectaram também a fase LiNb_3O_8 . Resultado semelhante foi observado por *Park* e colegas quando depositaram por DCRF filmes de LN numa bolacha de silício. A presença da fase secundária foi explicada pela baixa massa atômica dos íons de Li que são assim mais “espalhados” no plasma [Sim03/2].

Usando como precursores o carbonato de lítio (Li_2CO_3) e o $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{H}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Popa* e colegas [Popa03] obtiveram uma massa borbulhante alaranjada em que, para temperaturas superiores a 300 °C, ocorria a desintegração do polímero. Por calcinação a temperaturas superiores a 500°C foram obtidos pós homogêneos, na escala dos nanômetros, de perovskite LN. *Zhao* e colegas [Zhao06] usaram o Li_2CO_3 e o óxido de nióbio (Nb_2O_5) para obterem filmes finos pelo método de *Pechini*, usando uma solução de amônia (NH_3) para ajustar o pH para valores próximos de 7,0. Conseguiram depositar filmes finos cristalinos de LN com tratamentos a partir dos 600 °C em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si (100).

Tanto *Liu* e colegas como *Kilburger* e colegas [Alves02;Kil07], depositaram filmes finos altamente orientados de LN em substratos de safira por PLD, sendo este o método e substrato “tradicionais” para se obterem filmes orientados. Já *Tomov* e colegas [Tom00] prepararam filmes orientados por PLD assistida por campo elétrico com temperatura do substrato entre 550 °C e 800 °C. Verificaram que a intensidade do campo elétrico aplicado têm influência na orientação de crescimento dos filmes e a pressão de oxigênio influencia a qualidade cristalográfica e formação de diferentes fases.

Um método recente para a obtenção de filmes finos de LN orientados é descrito por *Hirano* e colegas [Hir03], usando uma molécula precursora quimicamente modificada sensível à radiação UV. Estes filmes foram preparados por “dip coating” em substratos de vidro e de safira (001) e depois irradiados com UV, recorrendo ao uso de uma máscara. Esta técnica litográfica foi bem sucedida, persistindo, no entanto, alta percentagem de resíduos nas superfícies das camadas.

Vasconcelos e colegas [Vas03] prepararam filmes finos de LN, depositados por spin coating em substratos de safira (001), homogêneos e de alta densidade. Foi usado o método “layer after layer crystallization” a 350 °C por 2 horas num forno convencional pré-aquecido e no final o tratamento térmico num forno microondas durante 10 minutos para temperaturas entre os 450 °C e os 650 °C. Foi observado o crescimento epitaxial para os tratamentos entre 550 e 650°C. Para se obterem filmes finos epitaxiais de boa qualidade a temperatura de cristalização deve ser de 550 °C. Para temperaturas superiores observa-se um aumento da rugosidade e de poros.

Souza e colegas [Sou02] estudaram a dopagem com európio (Eu^{3+}) recorrendo à mistura de soluções de citratos de lítio, nióbio e európio e posterior adição de etilenoglicol, obtendo cristalização completa com os tratamentos a partir dos 600 °C e a fase de LiNb_3O_8 nos tratamentos entre 500 °C e 800 °C no caso $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ com $x = 0,0005$ e $\text{Li/Nb} = 1$. Verificaram ainda que a existência da fase LiNb_3O_8 ocorria sempre que a relação Li/Nb é menor que 1. No caso em que

$x = 0,025$ (2% molar), os tratamentos a temperaturas superiores a 800°C favorecem também a formação da fase EuNbO_4 .

Também *Popa* e colegas [Popa03] doparam o LN, com 5% molar de terras raras $\text{RE}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, $\text{RE} = (\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Er})$. Concluíram que todas estas terras raras (RE^{3+}) substituem o Li^+ na estrutura do LN.

Simões e colegas [Sim02] doparam o LN com 1%, 5% e 10% molar de Mg^{2+} . A formação de fases secundárias foi detectada em amostras com dopagens superiores a 5% e concluíram que o Mg^{2+} substitui o Nb^{5+} . Verificaram também que a dopagem com magnésio exerce forte influência na estrutura e propriedades eléctricas do LN, influencia a temperatura de transformação de fase (aumentando-a) e que para uma dopagem superior a 5% provoca a formação de fases secundárias que degradam as propriedades piezoeléctricas, sendo, para estas aplicações, a dopagem mais indicada de 1% de Mg^{2+} . A adição de pequenas quantidades de magnésio ao LN potencia a reorientação dos domínios resultando num ciclo de histerese eléctrico quadrado, baixa coercibilidade e alta polarização remanescente, o que se torna útil em aparelhos de alta sensibilidade [Sim02].

Fang e colegas [Fang07] doparam LN com Fe e Sm, (0,10 % e 0,05% em massa, respectivamente). Utilizaram o método de Czochralsky para crescer os cristais e verificaram uma melhoria na resposta fotorefractiva.

Novas aplicações são possíveis quando se dopa o LN com iões de lantanídeos. A dopagem com érbio têm interesse centrado basicamente na óptica integrada e na preparação de guias de ondas planares [Sou02].

3 Vidros com niobato de potássio

3.1 Experimental

3.1.1 Preparação dos vidros pelo método sol-gel

Foram várias as amostras preparadas do vidro do sistema ternário (SiO_2 , Nb_2O_5 e K_2O → tabela 1) e com três tipos de combinação molar (92:4:4, 88:6:6 e 82:9:9 → tabela 2). As quantidades usadas em cada uma das combinações têm por objectivo a obtenção de um vidro com iguais quantidades de nióbio e de potássio e a obtenção de um gel/vidro transparente ou o mais transparente possível.

Tabela 1 – Amostras preparadas. (t.a.) tempo de agitação, (Tgel) temperatura de gelificação, (t.g.) tempo de gelificação e (aspecto) aspecto após a gelificação.

Amostra	Tipo	Si : Nb : K (% molar)	t. a. Nb	t. a. TEOS	Tgel	t. g.	aspecto
B2E	Q1	92 : 4 : 4	1 min	1 h	41 °C	3 dias	Transp.
B1	Q1	92 : 4 : 4	10 min	1 h	T. a.	3 dias	Transl.
B2	Q1	92 : 4 : 4	15 min	1 h	T. a.	3 dias	Transl.
B2BA	Q1'	92 : 4 : 4	1 min	1 h	T. a.	2 dias	Transp.
C1E35	Q1'	92 : 4 : 4	10 min	1 h	35 °C	2 dias	Q. Transp.
C1E41	Q1'	92 : 4 : 4	10 min	1 h	41 °C	2 dias	Transp.
F1E35	Q2	88 : 6 : 6	19 h	1 h	35 °C	2 dias	Transl.
D2E35-1	Q1''	92 : 4 : 4	2 min	10 s	35 °C	2 dias	Q. Transp.
D2E35-2	Q2'	88 : 6 : 6	2 min	10 s	35 °C	2 dias	Transl.
G1E35	Q2'e	88 : 6 : 6	10 min	10 min	35 °C	2 dias	Q. Transp.
H1E35	Q2''ee	88 : 6 : 6	10 min	10 min	35 °C	2 dias	Q. Transp.
I1E35	Q2'''	88 : 6 : 6	1 h	1 h	35 °C	2 dias	Q. Transp.
I2E35	Q2''''	88 : 6 : 6	1 h	1 h	35 °C	2 dias	Q. Transp.
I3E35	Q1'''	92 : 4 : 4	1 h	1 h	35 °C	2 dias	Q. Transp.
I4E35	Q3	82 : 9 : 9	1 h	1 h	35 °C	2 dias	Q. Transp.

A preparação do vidro do sistema ternário, (SiO_2 , Nb_2O_5 e K_2O), foi iniciada com a hidrólise de todos os constituintes. Os líquidos foram misturados de forma a favorecer uma dissolução mais homogênea e eficaz possível a nível molecular. Este processo de preparação é baseado na referência [Gra06]. Como precursores foram usados o TEOS (tetraetilortosilicato =

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), o cloreto de nióbio (NbCl_5) e o nitrato de potássio (KNO_3). Inicia-se a hidrólise do TEOS, para obtenção do SiO_2 , pela adição de água desionizada, etanol e uma quantidade mínima de HCl (ácido clorídrico) que vai servir de catalisador. O NbCl_5 é dissolvido em peróxido de hidrogénio (H_2O_2) enquanto que o KNO_3 é dissolvido em água desionizada. Depois de devidamente agitados (num agitador magnético), todas estas soluções são adicionadas e agitadas conjuntamente. Depois são vertidas numa caixa de *Petri* onde se inicia o processo de gelificação. Após gelificado o gel é tratado termicamente para a obtenção do vidro. A temperatura de gelificação variou entre a temperatura ambiente e os 41 °C.

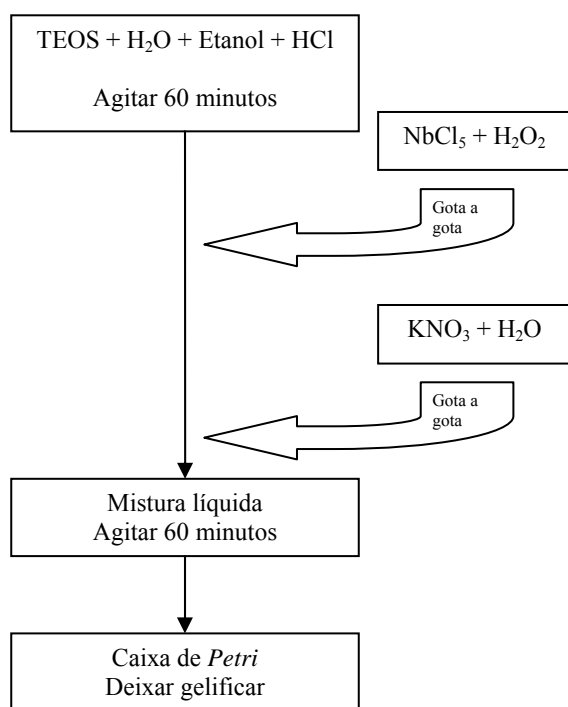


Figura 1 – Esquema do processo sol-gel usado na preparação dos vidros, adiciona-se primeiro o NbCl_5 ao TEOS.

As amostras de composição molar (92:4:4 – 88:6:6) foram preparadas de modo a evitar o problema da separação de fases, tanto aquando da mistura dos líquidos como depois durante o processo de gelificação, daí existirem vários tipos (tabela 2). É necessário ter em atenção que o processo sol-gel depende, como foi já referido, de um processo crítico de gelificação/desidratação e este por sua vez depende em grande parte da quantidade de água no gel. Um dos problemas recorrentes foi a separação de fases logo na altura da mistura de todos os líquidos, verificou-se que este problema era directamente resultante da quantidade de água total usada e muito sensível a esta (demasiada água ou o seu défice resulta em separação de fases).

Foi também verificado que a dissolução do KNO_3 é uma etapa crítica de todo o processo pois este, à temperatura ambiente, necessita de uma quantidade de água, proporcional à quantidade de KNO_3 usado. Se o KNO_3 for adicionado ao TEOS antes do NbCl_5 então a reacção de dissolução do KNO_3 reverte, (facto comprovado por raios-X ver figura 2), e vamos ter partículas de

KNO_3 dispersas, (daí a adição em primeiro lugar do NbCl_5). Já em amostras preparadas anteriormente, aqui não descritas, foi verificado que se o KNO_3 não estivesse completamente dissolvido levava à separação de fases (o aumento de temperatura anula este efeito já que a uma temperatura mais elevada o KNO_3 necessita de menor quantidade de água para dissolver). Foram efectuadas tentativas para tentar adaptar o processo no sentido de contornar estes problemas. Foi adicionada mais água aquando da dissolução do TEOS, do NbCl_5 ou do KNO_3 , nas amostras tipo **Q1'**, **Q1''**, **Q1'''** e **Q2''ee**. Por outro lado foram algumas as tentativas para adicionar o KNO_3 ao NbCl_5 e só depois adicionar a mistura destes ao TEOS, (nas amostras tipo **Q1''**, **Q2'** **Q2'e** e **Q2''ee**).

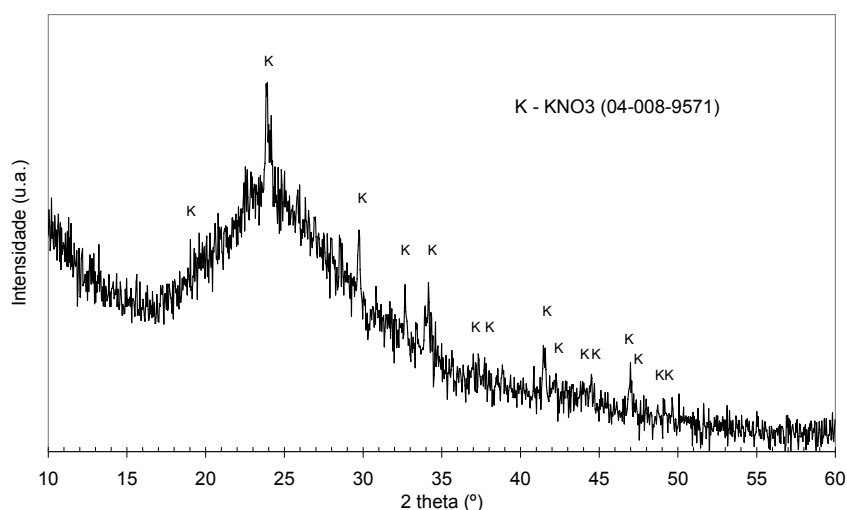


Figura 2 – Espectro de raios-X efectuado à mistura do KNO_3 com o TEOS, depois de desidratada, que confirma a reversão parcial da reacção de dissolução do KNO_3 .

O problema, da quantidade de água usada, é mais complicado se considerarmos o facto de que grande parte da água evapora aquando da dissolução do NbCl_5 pois esta reacção é muito exotérmica e a quantidade de água evaporada vai depender também da temperatura ambiente e do tamanho de grão do NbCl_5 . Maior tamanho de grão implica maior quantidade de peróxido para o dissolver, (à partida os grãos maiores retém maior quantidade de cloro que de outro modo se evapora ao longo do tempo), e maior quantidade de água evaporada pois a reacção é mais rápida e “violenta”. Foi verificado que com o tempo a água vai evaporando, ficando o líquido cada vez mais turvo, restando um resíduo seco no fundo do recipiente. Foi verificado visualmente que a passagem de um líquido límpido para turvo ocorre de forma instantânea alguns minutos após a adição de peróxido. Foi tentado contornar este problema reduzindo o tempo de agitação do NbCl_5 antes de o adicionar ao TEOS. Outras tentativas, sem resultados positivos, compreenderam a mistura simultânea do NbCl_5 e do KNO_3 ao TEOS.

Tabela 2 – Quantidades usadas na preparação de vidros com KN por sol-gel. A coluna “Si:Nb:K” representa a composição molar (em percentagem), por exemplo para Q1 → 0,92 SiO₂ + 0,04 Nb₂O₅ + 0,04 K₂O. As (') são referentes às quantidades de água e peróxido usadas e os (e) referem-se à quantidade de etanol.

Tipo	Si : Nb : K (% molar)	TEOS (mL)	H₂O (mL)	Etanol (mL)	HCl (mL)	NbCl₅ (g)	H₂O₂ (mL)	KNO₃ (g)	H₂O (mL)
Q1	92 : 4 : 4	5,0	1,6	3,9	0,1	0,524	1,6	0,196	0,8
Q1'	92 : 4 : 4	5,0	1,6	3,9	0,1	0,524	1,6	0,196	1,2
Q1''	92 : 4 : 4	5,0	1,6	3,9	0,1	0,524	2,7	0,196	1,2
Q1'''	92 : 4 : 4	5,0	1,6	3,9	0,1	0,524	2,0	0,196	0,8
Q2	88 : 6 : 6	5,0	1,6	3,9	0,1	0,826	2,4	0,309	1,2
Q2'	88 : 6 : 6	5,0	1,6	3,9	0,1	0,826	2,7	0,309	1,2
Q2'e	88 : 6 : 6	5,0	1,6	5,8	0,1	0,826	2,7	0,309	1,2
Q2''ee	88 : 6 : 6	5,0	3,2	6,8	0,1	0,826	2,7	0,309	1,2
Q2'''	88 : 6 : 6	5,0	1,6	3,9	0,1	0,826	2,9	0,309	1,2
Q2''''	88 : 6 : 6	5,0	1,6	3,9	0,1	0,826	3,1	0,309	1,2
Q3	82 : 9 : 9	5,0	1,6	3,9	0,1	1,329	2,0	0,497	0,8

Adicionalmente, e considerando que o etanol é o solvente comum (entre o TEOS e a água), foram efectuadas tentativas de aumentar a quantidade de etanol usado na dissolução do TEOS para verificar se as quantidades de água e etanol usadas na fase de hidrólise do TEOS seriam as mais adequadas, (amostras tipo **Q2'e**, **Q2''ee**), para se obter uma solução transparente.

Era de esperar um tempo de gelificação de 1 ou 2 semanas (nesta gama de temperaturas), no entanto os tempos observados são bastante reduzidos o que é, por si só, indicador dos condicionamentos associados a este processo com estes precursores em particular, especialmente o KNO₃.

3.1.2 Análises térmicas diferenciais (ATD) dos vidros

Foram efectuadas ATD's às amostras C1E35, F1E35 e I1E35, de modo a planear as temperaturas adequadas para os tratamentos térmicos. Estas consistem no registo da diferença de temperatura em relação a uma referência (Al_2O_3) e no registo da variação de massa mantendo um aumento linear da temperatura. Da análise destes gráficos verifica-se que existe evaporação de elementos até próximo dos 600 °C e observam-se picos exotérmicos indicadores de cristalização entre os 900 °C e os 1200 °C. Teremos então que efectuar tratamentos térmicos em redor destas temperaturas, (por comparação das amostras tratadas a temperaturas inferiores e superiores aos picos exotérmicos consegue-se determinar por difracção de raios-X qual ou quais as fases que cristalizam a determinada temperatura), para determinarmos quais as fases formadas.

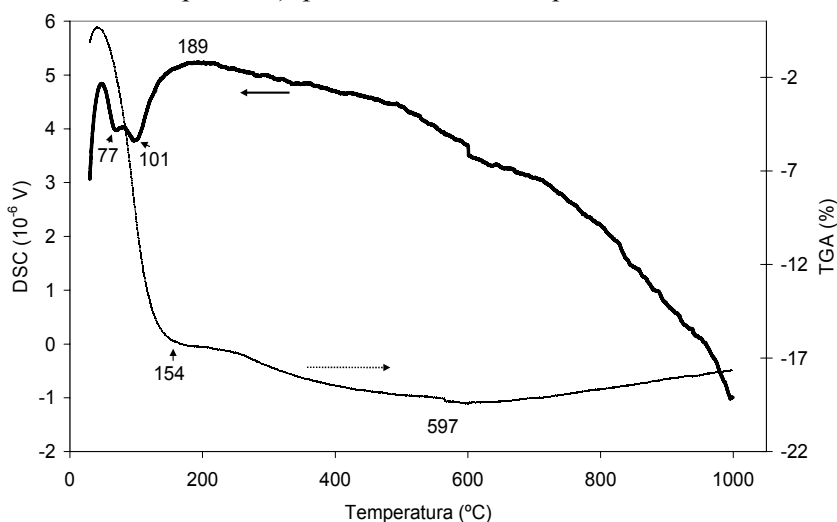


Figura 3 – ATD de C1E35 em atmosfera de ar. A linha contínua e mais grossa representa a variação diferencial de potência fornecida à amostra e a linha a tracejado representa a variação relativa de massa.

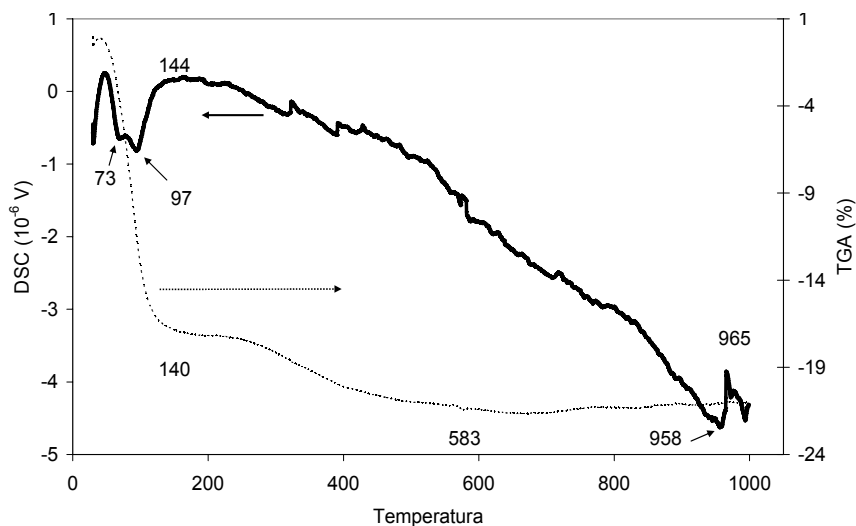


Figura 4 – ATD de F1E35 em atmosfera de ar. A linha contínua e mais grossa representa a variação diferencial de potência fornecida à amostra e a linha a tracejado representa a variação relativa de massa.

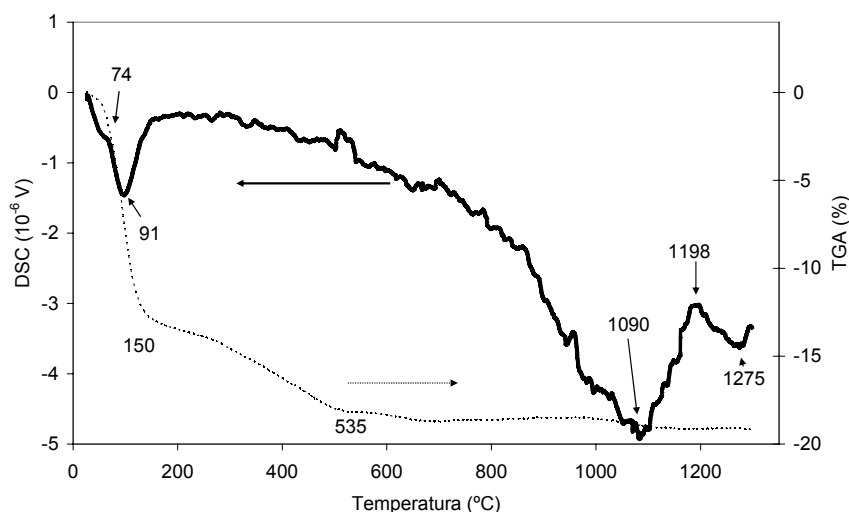


Figura 5 – ATD de IIE35 em atmosfera de ar. A linha contínua e mais grossa representa a variação diferencial de potência fornecida à amostra e a linha a tracejado representa a variação relativa de massa.

O problema que agora se coloca é que tratando as amostras a altas temperaturas ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$), podemos favorecer a cristalização de SiO_2 , que não é pretendida. Estas análises foram efectuadas num *TG-DTA 16* a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.1.3 Tratamentos térmicos dos vidros

A taxa de aquecimento, usualmente menor ou igual a $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a temperatura dos tratamentos, o tempo de permanência nessa temperatura, são factores muito importantes a controlar de modo a evitar possíveis fracturas na amostra. O uso de tempos longos de tratamento, à temperatura ambiente ou próxima ($20 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$), promove a policondensação produzindo géis com microestrutura bem definida diminuindo as tensões. Aqui também a espessura do gel é determinante para a duração dos tratamentos térmicos [Gra06], no entanto, todas as amostras apresentam uma espessura de aproximadamente 1mm e não foi feito qualquer ajuste ou diferenciação entre elas.

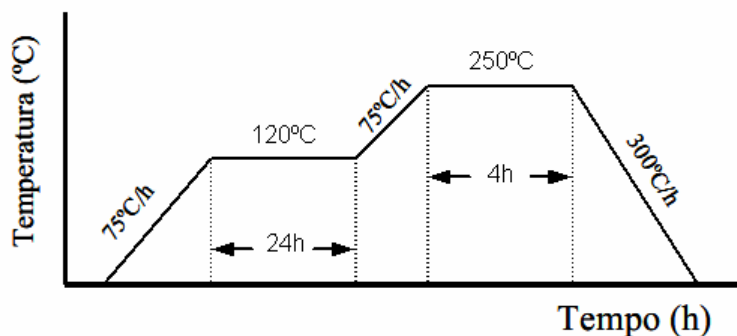


Fig 6 – Esquema do 1º tratamento térmico para obtenção dos vidros.

Todos os tratamentos térmicos das amostras foram efectuados a uma taxa de aquecimento de $1,25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e uma taxa de arrefecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, num forno tubular horizontal.

O primeiro tratamento térmico, que se encontra esquematizado na figura 6, consiste numa taxa de aquecimento de 1,25 °C/min, desde a temperatura ambiente até 120 °C, onde permanece por 24 horas. De seguida sobe à mesma taxa de aquecimento até aos 250 °C, onde permanece por 4 horas, a taxa de arrefecimento é menos controlável mas rondou os 5 °C/min. O objectivo principal deste tratamento, além de conceder mais rigidez ao gel, foi de eliminar a água em excesso e erradicar materiais orgânicos.

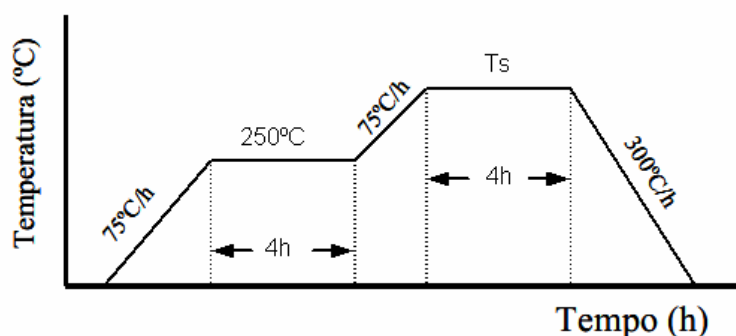


Fig 7 – Esquema do 2º tratamento térmico para obtenção dos vidros.

O segundo tratamento térmico (figura 7) tem como objectivo a obtenção de um vidro (a transição entre a transparência e a opacidade é indicativa da formação de fases cristalinas). No primeiro patamar de 250 °C ocorre a evaporação de algum H₂O em excesso e durante o aquecimento para a temperatura Ts ocorre a libertação de grupos CO₂ provenientes da oxidação dos radicais orgânicos [Bri07] e a eliminação destes.

As amostras foram tratadas às temperaturas Ts= 500 °C, 600 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 900 °C e 1000°C.

3.1.4 Técnicas de caracterização usadas

3.1.4.1 Difracção por raios-X (DRX)

A difracção de raios-X é uma técnica que permite detectar e identificar a formação de fases cristalinas. Foi realizada à temperatura ambiente, num sistema X'Pert da Phillips, onde a produção de raios X é realizada num tubo de Cu, operando a 40 kV e 50 mA, emitindo radiação K α (λ = 1,54060 Å) através de um monocromador de grafite. Neste sistema, o varrimento é contínuo, desde os 10,0201° até aos 59,9401° (ou 89.9530°), com uma velocidade de 2,4 °/minuto e a detecção é realizada em 0,04°. A identificação das fases cristalinas é realizada utilizando a base de dados disponibilizados pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de 2007/2008.

3.1.4.2 Espectroscopia de impedâncias

A medição da impedância dielétrica, ($Z^* = Z' + jZ''$ sendo $(-1) = j^2$), em função da frequência, à temperatura ambiente, permite efectuar um estudo de $Z^*(\omega)$ e também perceber o efeito na condutividade ac, constante dielétrica, perdas e fenómenos de relaxação.

A configuração utilizada no equipamento HP-4285A Precision LCR Meter foi Cp–Rp, (capacidade em paralelo com a resistência), indicada para amostras com resistência elevada, sendo C a capacidade e R a resistência de um circuito equivalente RC paralelo. Foi utilizada a configuração de quatro pontos de ligação, duas para a tensão e duas para a corrente. Esta configuração minimiza o erro resultante da queda de tensão presente nos fios condutores que ligam a amostra ao equipamento de medida. Nas medidas com o LCR, consegue-se obter a variação de ϵ' e ϵ'' com a frequência, à temperatura ambiente. O tratamento que se efectua tem como base as seguintes expressões:

$$\epsilon'_r = C \frac{d}{A} \frac{1}{\epsilon_0} \quad \text{e} \quad \epsilon''_r = \frac{1}{\omega} \frac{1}{R} \frac{d}{A} \frac{1}{\epsilon_0} \quad , \text{ onde } \omega = 2\pi f .$$

A permitividade complexa ($\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$) foi calculada com base nos valores de Z^* e sabendo que $Z^* = 1/(\mu\epsilon^*)$ [Gra06], onde $\mu = j\omega C_0$, ω a frequência angular, C_0 a capacidade em vazio ($C_0 = \epsilon_0(A/d)$), em que ϵ_0 é a permitividade do vazio $8,854 \times 10^{-12}$ F/m, A é a área do eléctrodo e d a espessura da amostra. A perda dielétrica é definida como $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$.

Apesar das medidas terem sido efectuadas entre os 70 KHz e os 300 MHz apenas serão apresentadas até aos 5 MHz pois a partir deste valor o LCR deixa de ter sensibilidade.

O formalismo do módulo complexo $M^* = 1/\epsilon^*$ [Gra06/2], com $M^* = M' + jM''$, é adoptado de forma a determinar o tempo de relaxação (τ). Este minimiza tanto a contribuição da interface capacitiva do eléctrodo como outros efeitos inter faciais.

A representação de M'' em função da frequência, em escala logarítmica, revela frequentemente picos associados com pequenas capacidades. O tempo de relaxação é definido como $\tau = (\omega_{\text{pico}})^{-1}$, onde ω_{pico} é a frequência angular dos picos de M'' .

A condutividade ac (σ_{ac}) é dada por $\sigma_{\text{ac}} = \omega \epsilon_0 \epsilon''$ e representa-se em função da frequência.

3.2 Resultados e discussão - Vidros

3.2.1 DRX dos vidros

Foram efectuadas análises de raios-X (DRX) no sentido de identificar as fases cristalinas formadas nos vidros.

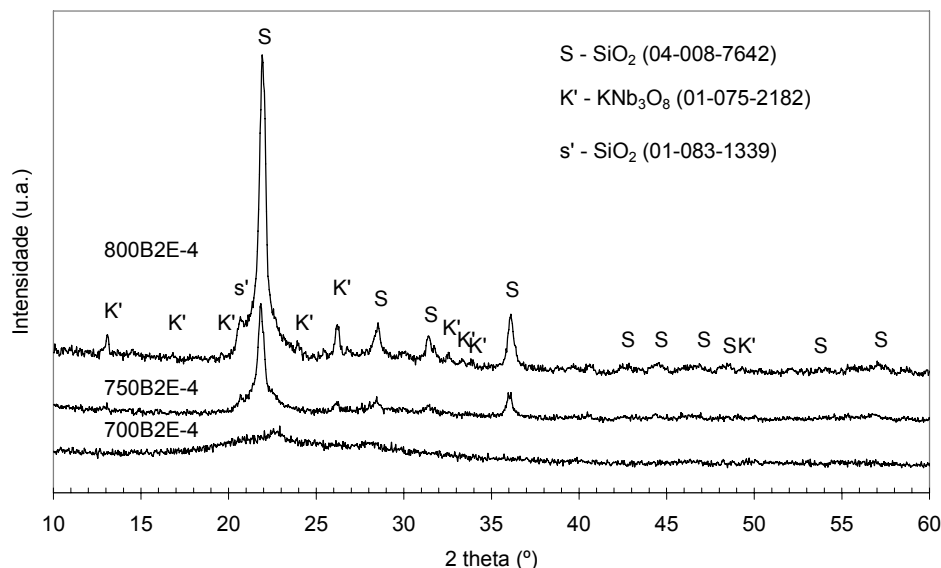


Figura 8 - DRX das amostras B2E tratadas a 700 °C, 750 °C e 800 °C durante 4 horas.

Da figura 8 podemos verificar que para a amostra tratada a 800 °C aparece uma fase de KNb₃O₈, existindo indícios desta para os 750 °C. No entanto em nenhuma destas amostras aparece o KNbO₃. Trabalhos publicados por outros investigadores indiciam que será possível, ajustando ou os tratamentos térmicos ou até utilizando outro precursor de partida para fornecer o K, obter por este método vidros com KN. A análise destes espectros indica também que o SiO₂ começa a aparecer a uma temperatura mais baixa (700°C para a amostra B2E) o que é problemático para os objectivos deste trabalho.

A amostra D2E35-1 tratada a 750 °C é bastante amorfa mas existe também cristalização de SiO₂ e Nb₂O₅ (figura 9). Este resultado indica que o tratamento térmico a temperaturas superiores não favorece a formação de uma fase única pois existirá menos nióbio disponível para a cristalização de fases com nióbio. Ainda que seja obtido o KNbO₃ a temperaturas superiores a existência destas fases já formadas não é desejada.

Como se pode verificar nas amostras B1 e B2 tratadas a 800 °C durante 4 horas, (ver figura 10), não aparece qualquer KN mas apenas SiO₂ na amostra B2. Para verificar a influência da duração dos tratamentos térmicos, foram efectuados tratamentos térmicos durante 24 horas à temperatura de 700 °C às amostras B1, B2 e B2E (ver figura 11) e a 750 °C à amostra B2E (ver

figura 12). Foi verificado que na amostra B2E apenas cristalizava SiO_2 , enquanto as outras se apresentam amorfas.

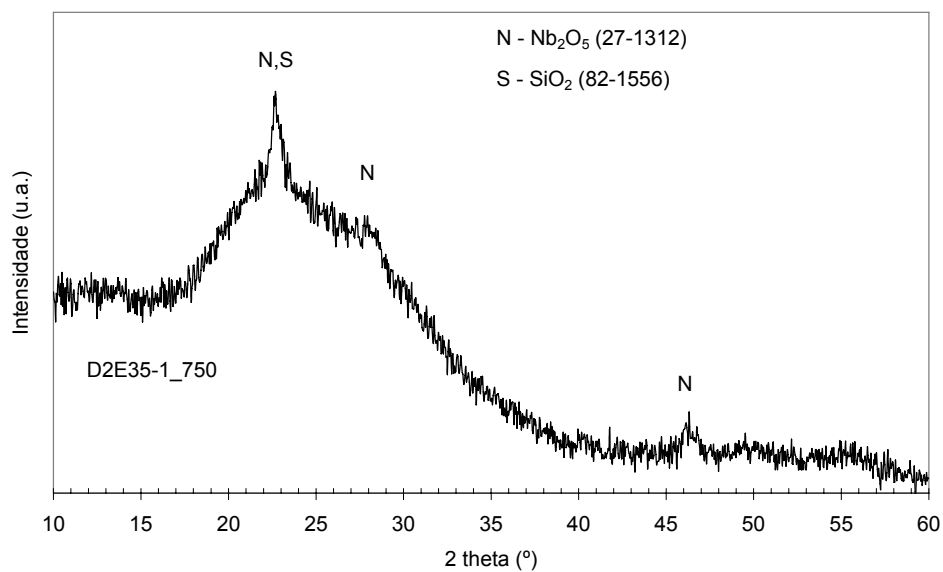


Figura 9 - DRX da amostras D2E35-1 tratada a 750 °C durante 4 horas.

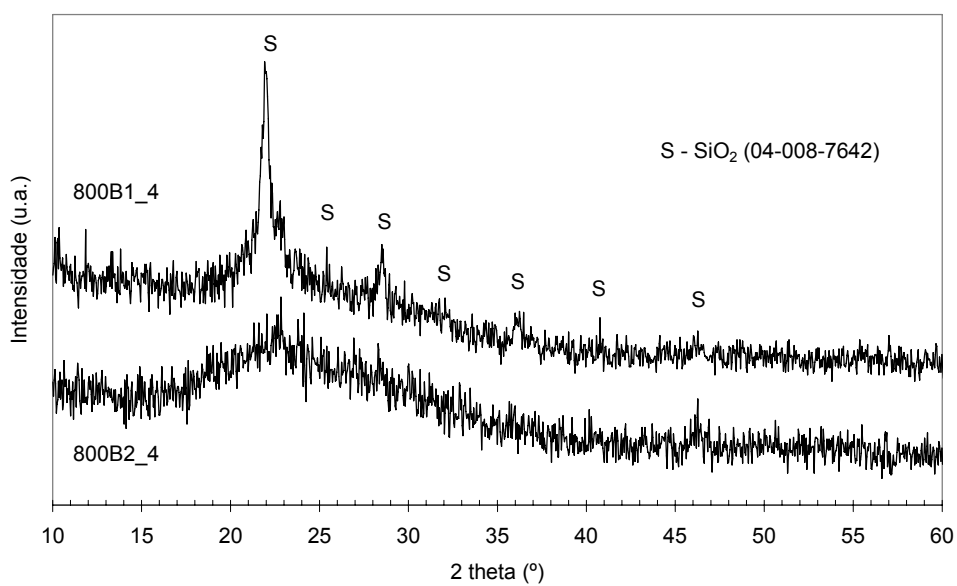


Figura 10 - DRX das amostras B1 e B2 tratadas a 800 °C durante 4 horas.

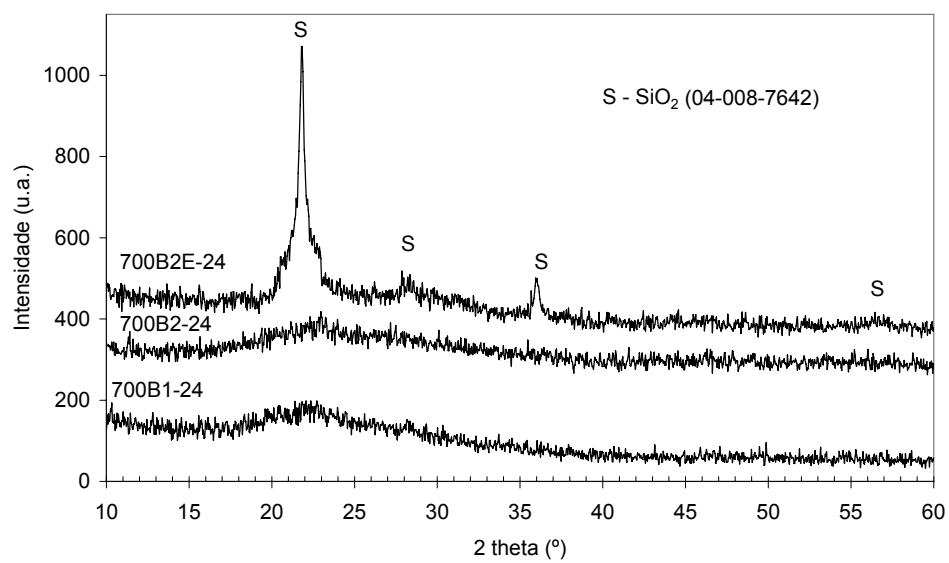


Figura 11 - DRX das amostras B1, B2 e B2E tratadas a 700 °C durante 24 horas.

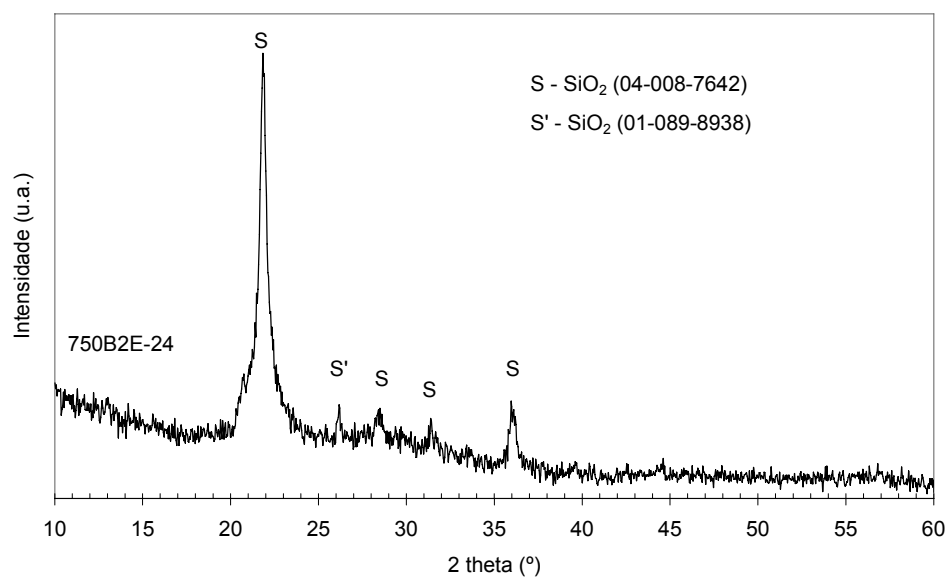


Figura 12 - DRX da amostra B2E tratada a 750 °C durante 24 horas.

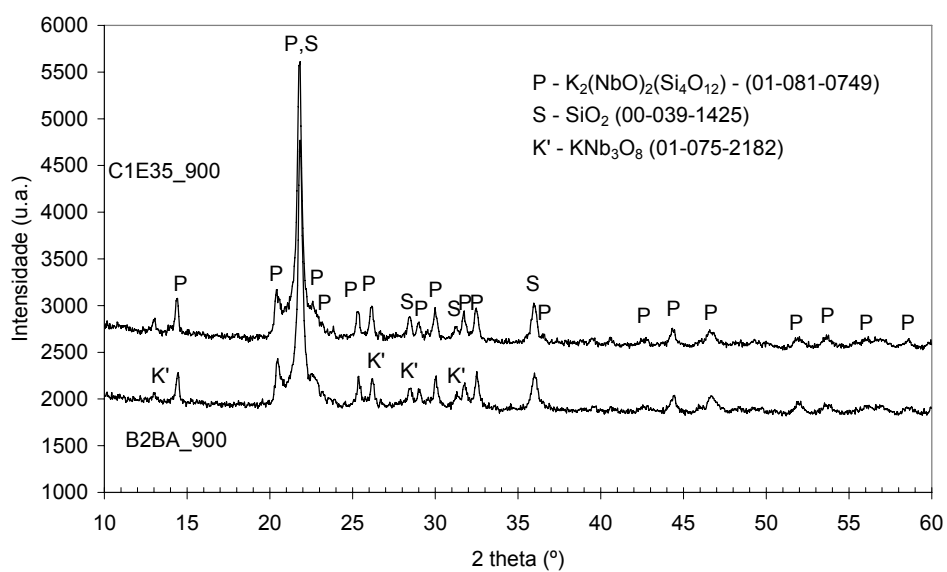


Figura 13 - DRX das amostras C1E35 e B2BA tratadas a 900 °C durante 4 horas.

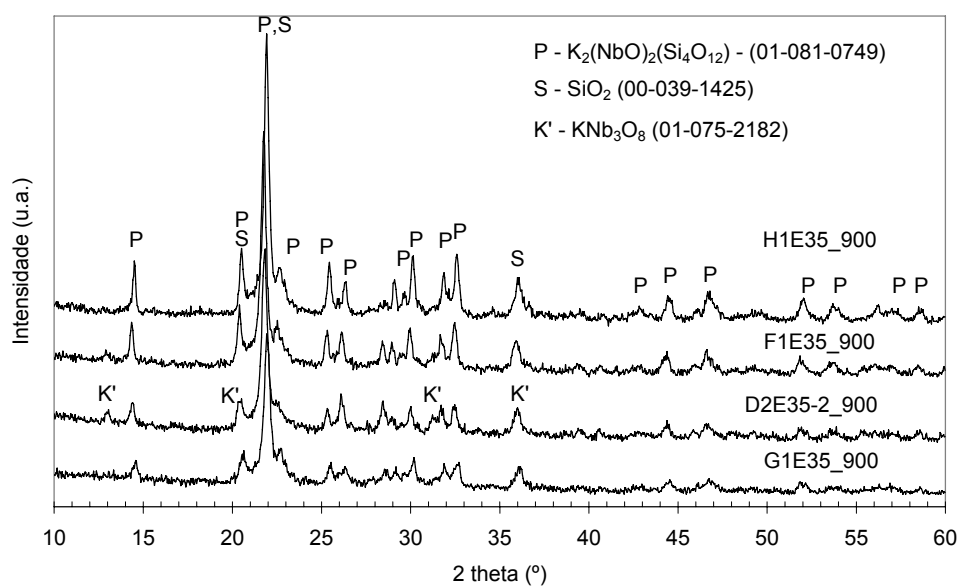


Figura 14 - DRX das amostras H1E35, F1E35, D2E35-2 e G1E35 tratadas a 900 °C durante 4 horas.

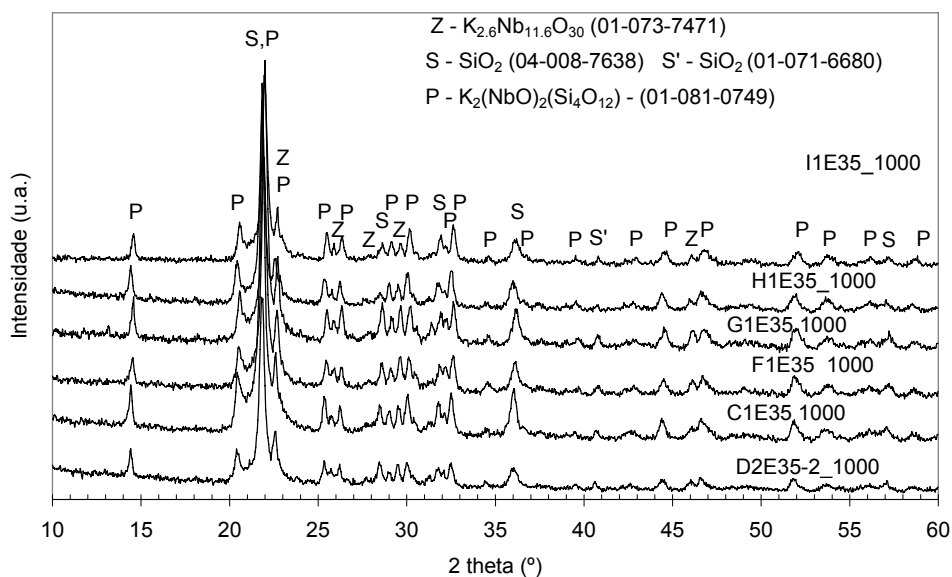


Figura 15 - DRX das amostras I1E35, H1E35, G1E35, F1E35, C1E35 e D2E35-2 tratadas a 1000 °C durante 4 horas.

Pelas figuras apresentadas podemos verificar que a temperatura de tratamento térmico influencia a cristalização, quanto maior for esta tanto melhor é a definição dos máximos do espectro de raios-X e surgem novas fases com potássio (figuras 13, 14 e 15). Algumas dessas fases são próximas à pretendida, por exemplo na amostra B2BA tratada a 900 °C aparecem indícios de KNb_3O_8 (figura 13). Ou mesmo a presença de KNbO_3 (00-049-0824) na amostra F1E35 tratada a 900 °C (figura 14), apesar de não estar representada no gráfico pelo facto dos picos correspondentes a esta fase não serem a estas escalas visíveis. O prolongamento do tempo de tratamento não provocou a cristalização das amostras B1 e B2. Foi no entanto observada uma melhor definição dos picos de DRX da amostra B2E, no entanto esta amostra não foi reproduzível nas várias tentativas efectuadas.

Pelos espectros de raios-X, os resultados relativos à definição das fases principais são idênticos para todas as amostras quando tratadas à mesma temperatura, não se notando nestes diferenças significativas.

3.2.2 Medidas dieléctricas dos vidros

Apresentam-se os gráficos das medidas das constantes e perdas dieléctricas em função da frequência para algumas das amostras. Por uma questão de visualização apenas estão representados os valores a partir dos 100 kHz. Da análise da figura 16 verifica-se que a amostra tratada durante maior intervalo de tempo (700B2E-24) apresenta maior constante dieléctrica. Este valor é indicativo da presença de maior momento dipolar eléctrico na amostra tratada durante mais tempo (24H), seguido pela amostra tratada a maior temperatura (800 °C). Por comparação com os DRX destas amostras verifica-se que o valor mais alto de ϵ' é o respeitante à amostra com uma fase de SiO_2 cristalizada (*Cristobalite low*) e muito pouco KNb_3O_8 cristalizado, enquanto que nas amostras em que cristaliza também KNb_3O_8 este valor é mais baixo (figuras 8 e 11). O comportamento anómalo da amostra 700B2E-24, em que o valor da constante dieléctrica sobe para frequências muito elevadas pode ser devido a erro do equipamento de medida.

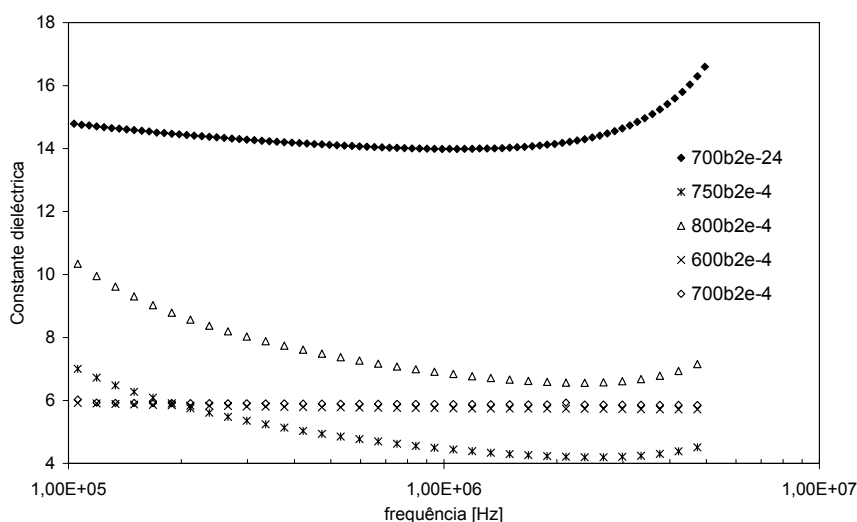


Figura 16 – Constante dieléctrica em função da frequência para a amostra B2E tratada a 600, 700, 750 e 800 °C durante 4 horas e tratada a 700 °C durante 24 horas.

O valor de referência de ϵ' para a *cristobalite* é 3,8 a 1 MHz [Jean94], este valor é bastante inferior ao medido. Considerando os valores medidos para as amostras sem cristalização entre 4,4 e 5,88 e o valor da amostra com fase de KNb_3O_8 a 6,85, indicam que: existem grandes diferenças entre as amostras amorfa (600 °C) e praticamente amorfa (700 °C) e as amostras com presença de fases cristalinas; nas primeiras o ϵ' mantêm-se praticamente invariável e aproximadamente 6; a formação de SiO_2 aumenta o valor de ϵ' , possivelmente por passarem a existir maior número de dipolos eléctricos com K com orientação preferencial coincidente, (não contrariados por outros dipolos que formam agora a rede cristalina), ou que os dipolos “livres” têm agora maior liberdade para oscilar com a frequência. Terão de ser efectuadas outras análises para testar estas possibilidades, por exemplo, medir a energia de activação. Por outro lado, na amostra com maior cristalização de KNb_3O_8 o valor da constante dieléctrica desce. O que, de certo modo, reforça a ideia de serem dipolos com K a contribuírem para estes valores (como algum do potássio faz agora parte da rede cristalina fica menos para contribuir para o momento dipolar).

Na representação da perda dielétrica em função da frequência (figura 17) verifica-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico faz descer o valor da perda dielétrica quando comparadas as amostras amorfas ou quando comparados os vidros cerâmicos. O prolongamento do tempo de permanência a essa mesma temperatura faz diminuir ainda mais este valor (amostra 700B2E-24). De notar que o valor da perda dielétrica para a amostra tratada a 700 °C durante 24 horas é cerca de 10 vezes menor que perda da amostra tratada a 800 °C e entre 6 e 4 vezes maior que a amostra tratada a 700 °C durante 4 horas. São novamente notórias as diferenças entre amostras amorfas e os vidros cerâmicos, sendo os menores valores de perda dielétrica os correspondentes às amostras amorfas, seguido da amostra com SiO₂ e pouco KNb₃O₈ e das amostras com SiO₂ e KNb₃O₈. De notar que a amostra tratada a 700 °C durante 4 h, (esta amostra exibe uma pequena quantidade de SiO₂ cristalizado – figura 8), mantém a condutividade eléctrica praticamente constante e as restantes amostras têm perdas mais evidentes no intervalo de frequências considerado, sugerindo este comportamento das restantes amostras a existência de uma relaxação dielétrica a frequências inferiores a 100 kHz.

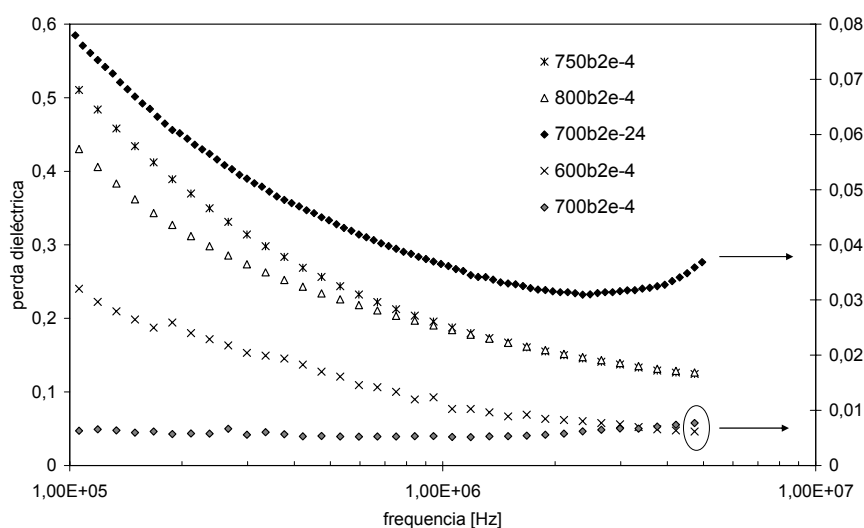


Figura 17 – Perda dielétrica em função da frequência para a amostra B2E tratada a 600, 700, 750 e 800 °C durante 4 horas e tratada a 700 °C durante 24 horas.

Para a análise da figura 18, a representação de ϵ' em função da frequência para as amostras B1 e B2, convém lembrar que: estas amostras quando tratadas a 700 °C se apresentam amorfas; também a amostra B2 quando tratada a 800 °C durante 4 horas se apresenta amorfa; e apenas a amostra B1 tratada a 800 °C durante 4 horas apresenta cristalização de SiO₂ (figura 10). Apesar de ambas as amostras serem amorfas quando tratadas a 700 °C verifica-se que apresentam diferenças, assim, a amostra B1 quanto tratada durante 4 horas a 700 °C apresenta maior constante dielétrica que a amostra B2 com igual tratamento térmico. Se o período de tratamento térmico se prolongar para as 24 horas então a situação inverte-se. Aumentando a temperatura de tratamento térmico para

os 800 °C ambas as amostras apresentam um aumento de ϵ' . Aumentando o tempo de tratamento térmico na amostra B2 sobe o valor de ϵ' enquanto que na amostra B1 se passa o contrário.

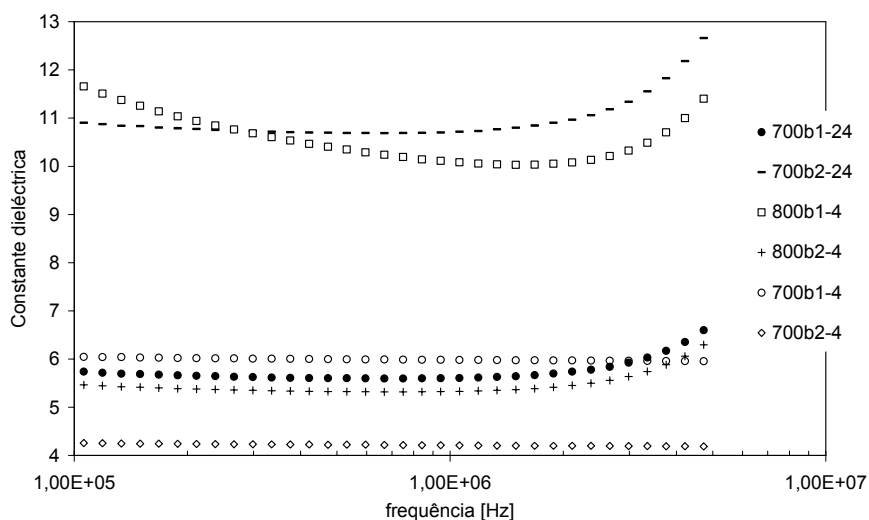


Figura 18 – Constante dielétrica em função da frequência para as amostras B1 e B2 tratadas a 700 durante 24 horas e tratadas a 700 e 800 °C durante 4 horas.

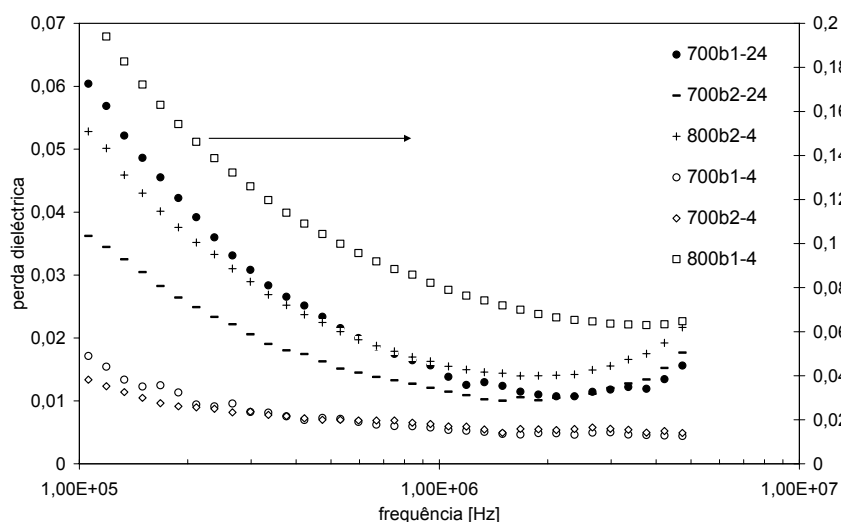


Figura 19 – Perda dielétrica em função da frequência para as amostras B1 e B2 tratadas a 700 durante 24 horas e tratadas a 700 e 800 °C durante 4 horas.

Na figura 19 temos resultados concordantes com os da amostra B2E, na medida em que, a amostra que apresenta maior perda dielétrica é a única amostra em que é detectada uma fase cristalina por DRX, a seguir vêm a amostra tratada a 800 °C e as tratadas a 700 °C durante 24 horas. A perda dielétrica é maior na amostra B1 do que na amostra B2 em qualquer dos casos mas muito maior se a temperatura de tratamento térmico for de 800 °C.

Também no gráfico de M'' em função da frequência, (figura 20), é possível verificar que existem diferenças significativas entre os vidros sem fases cristalinas e os vidros cerâmicos. Este

modelo permite verificar a existência de um fenómeno de relaxação a altas frequências em todas as amostras. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico verifica-se, na região de altas frequências, um deslocamento do máximo de relaxação para frequências inferiores indicando um aumento do tempo de relaxação.

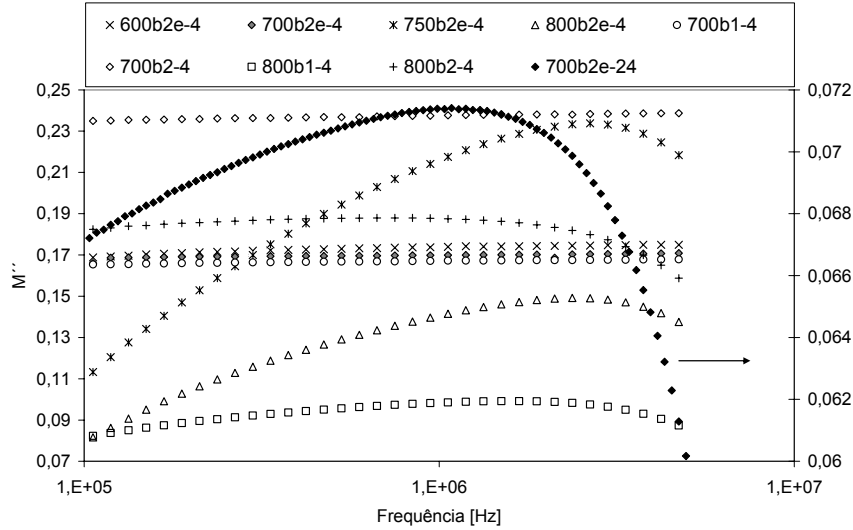


Figura 20 – M'' em função da frequência para a amostra B2E tratada a 600, 700, 750 e 800 °C durante 4 horas e tratada a 700 °C durante 24 horas.

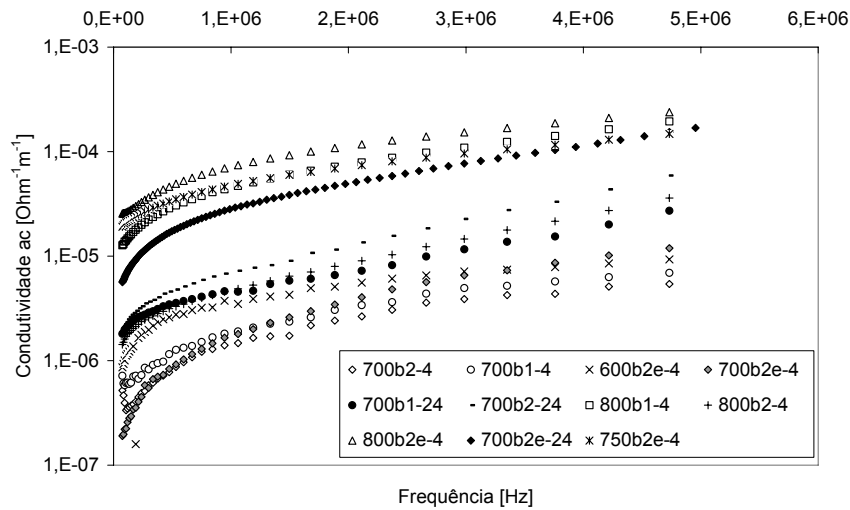


Figura 21 – σ_{ac} em função da frequência para as amostras tratadas durante 4 horas: B1, B2 e B2E tratadas a 700 e 800 °C e amostra B2E tratada a 750 °C. E da amostra B2E tratada a 700 °C durante 24 horas.

A condutividade ac é representada em escala logarítmica na figura 21 para melhor visualização e comparação dos resultados. É verificado o aumento da condutividade em função da frequência para todas as amostras. Os vidros cerâmicos apresentam tendencialmente maior condutividade σ_{ac} neste intervalo de frequências, correspondendo estes simultaneamente a temperaturas de tratamento térmico mais elevadas e/ou maior tempo de tratamento térmico. A “exceção” é a amostra identificada como 700B2E-4 que apresenta valores mais próximos aos das

amostras amorfas. Relembre-se que esta é maioritariamente amorfa, com uma pequena quantidade de SiO_2 cristalizado.

Será interessante tratar as amostras com diferentes intervalos de tempo de tratamento térmico para assim fazer um estudo da variação destas características com a duração do tratamento, com a temperatura de tratamento e com a existência ou ausência de fases cristalinas.

O prosseguimento do estudo destes vidros e vidros cerâmicos, das respectivas propriedades eléctricas e dieléctricas, da maneira de as controlar e da variação destas propriedades com a temperatura será indubitavelmente de grande interesse para aplicações eléctricas e electrónicas.

4 Filmes finos

4.1 Experimental

4.1.1 Preparação da resina:

A preparação da resina encontra-se esquematizada na figura 22. Os reagentes usados foram ácido cítrico monohidratado 98 % ‘*reagent grade*’ da *Sigma-Aldrich*, cloreto de nióbio ‘*puriss*’ ≥ 97 % da *Riedel-de-Haën*, nitrato de lítio ‘*ultra*’ $\geq 99,0$ % da *Fluka*, Etilenoglicol ‘*puriss*’ $\geq 99,5$ % da *Fluka*, e peróxido de hidrogénio ‘*pro analysi*’ a 30 % da *Fluka* dissolvido em água desionizada.

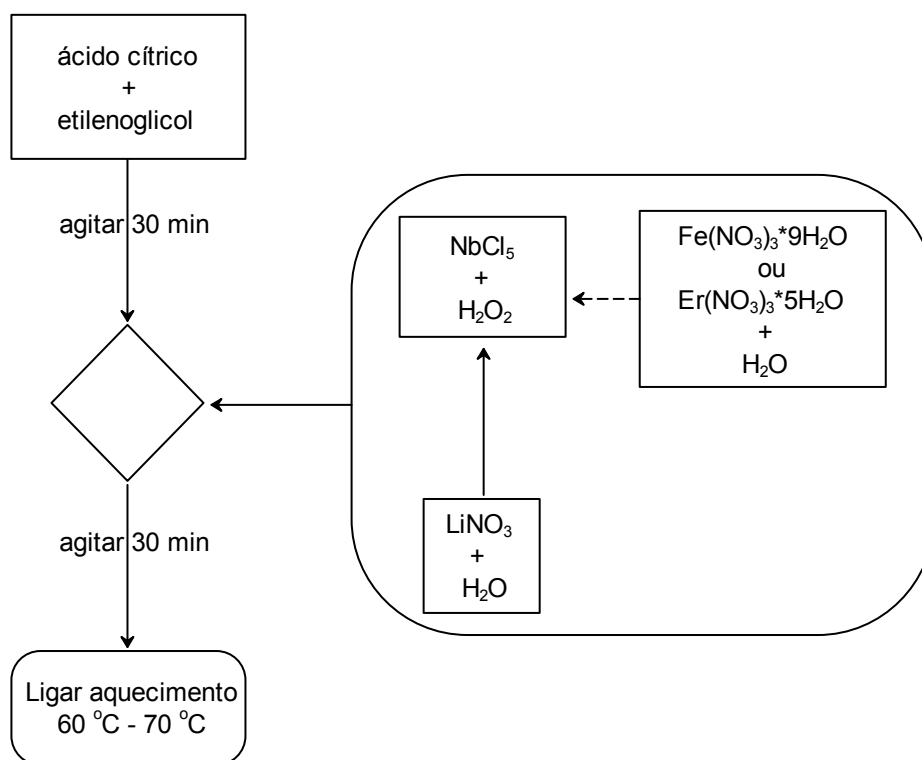


Fig. 22 – Esquema de preparação da resina. Depois de ligar o aquecimento entre 60 e 70 ° C a resina continua a agitar no agitador magnético até aumentar consideravelmente a viscosidade.

Numa primeira fase o ácido cítrico (**a.c.**) foi adicionado ao etilenoglicol (**eg.**), numa razão de 2:3 em massa e agitado no agitador magnético durante 30 minutos. Foi usada uma quantidade de **a.c.** de modo a perfazer uma razão molar de 3:1 entre o **a.c.** e os metais (Nb + Li). Foi usada uma razão molar 1:1 entre o Nb e o Li. Para a preparação da solução de nióbio, dissolveu-se o cloreto de nióbio (NbCl₅) com H₂O₂ (3% V/V), resultando um líquido transparente amarelado. Na preparação da solução contendo os iões de lítio, o nitrato de lítio (LiNO₃) foi dissolvido com H₂O na quantidade mínima. No passo seguinte, a solução aquosa de LiNO₃ foi adicionada a solução de NbCl₅, gota a gota, e misturada num agitador magnético durante 2 minutos. Esta solução, contendo os iões de lítio e nióbio, foi adicionada à solução de **a.c.** e **eg.**, gota a gota, e agitada no agitador magnético durante

30 minutos à temperatura ambiente. Após este período o aquecedor foi ligado (60 °C - 70 °C) e a solução agitada até a viscosidade ser suficientemente elevada para dificultar ou mesmo impedir o movimento do magnete. A figura 23 mostra o aspecto das resinas de LN preparadas. As quantidades usadas de cada elemento encontram-se na tabela 3.

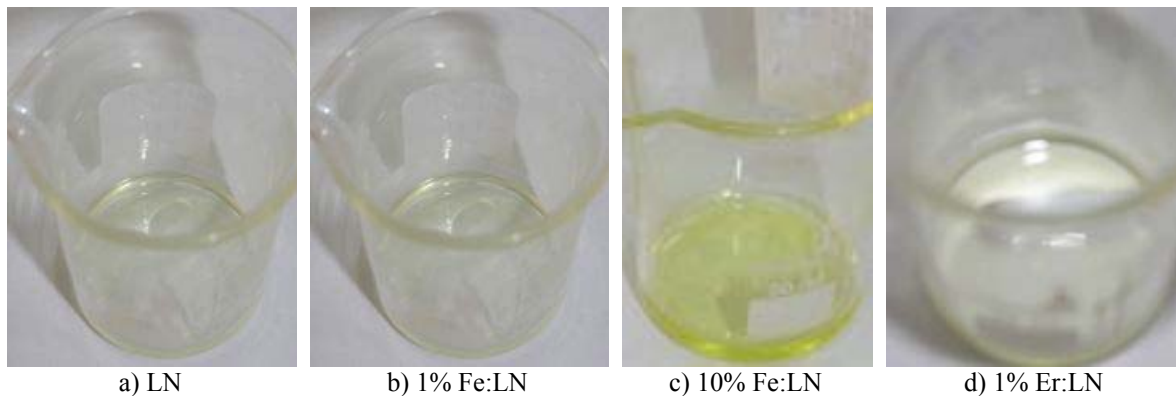


Figura 23 – Imagens do aspecto das resinas: a) niobato de lítio, b) dopado com 1%, c) 10 % de ferro e ainda d) com 1% de érbio.

Tabela 3 – Quantidades usadas na preparação das resinas. As quantidades de H_2O_2 e de H_2O a seguir às massas de $NbCl_5$, $LiNO_3$ Fe e Er são as quantidades necessárias para a diluição destes compostos.

Amostra	a.c. (g)	e.g. (g)	$NbCl_5$ (g)	H_2O_2 (ml)	$LiNO_3$ (g)	H_2O (ml)	Fe (g)	H_2O (ml)	Er (g)	H_2O (ml)
LN	2,0	3,0	0,428	1,7	0,109	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
1%Fe:LN	2,0	3,0	0,428	1,7	0,109	0,4	0,0064	0,0	0,0	0,0
10%Fe:LN	2,0	3,0	0,428	1,7	0,109	0,4	0,064	0,4	0,0	0,0
1%Er:LN	2,0	3,0	0,428	1,7	0,109	0,4	0,0	0,0	0,007	0,4

Apesar de omitido na tabela foi também preparada resina de LN dopada com 1% de európio, a que correspondem as quantidades de 0,007 g de $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ e 0,4 mL H_2O .

4.1.2 Preparação e limpeza dos substratos para deposição de filmes

Foram comparados vários métodos para a limpeza dos substratos de vidro: desde o uso da solução piranha ($3\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}_2$ V/V); limpeza mecânica sequencial com detergente, acetona, etanol e água desionizada; o uso sequencial de ultra sons durante 5 e 15 minutos com: acetona, etanol e água desionizada e limpeza com jacto de azoto. Os resultados foram comparados por observação no microscópio óptico, não tendo sido comprovada a vantagem de qualquer dos métodos descritos anteriormente. Tendo o método descrito a seguir apresentado uma ligeira vantagem. O método escolhido para limpeza dos substratos consiste numa lavagem inicial com detergente, fluxo de água desionizada e limpeza por spin coating com água desionizada durante 61 s a 3000 rpm e 40 s a 7000 rpm. Este método produziu resultados melhores que os supracitados, resultado em concordância com a referência [Lock08], onde vários métodos de limpeza são testados, incluindo o RCA (Radio Corporation of America), sendo a limpeza com água desionizada no spin coater a 3000 rpm durante 1 minuto escolhida como o melhor método.

4.1.3 Deposição da resina

As resinas foram depositadas nos substratos por spin coating a 8000 rpm durante 35 a 40 segundos. De seguida aguarda-se 20 segundos até o spin coater parar (ver figura 24).

Verificou-se visualmente que, após a deposição, os filmes apresentavam um aspecto liso e homogéneo e na sua maioria cobriam a totalidade do substrato. No entanto, esta situação não é estável (existe aglomeração crescente da resina) pelo que convém efectuar o tratamento térmico de imediato após a deposição por spin coating. A velocidade de rotação é relativamente elevada porque segundo *Lima e Andrade* [Lim06] maior rotação implica menor espessura e morfologia superficial mais lisa.

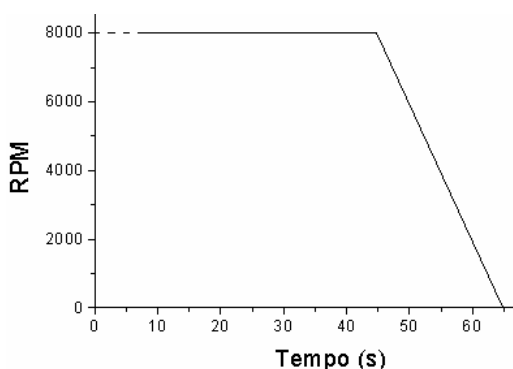


Figura 24 – Esquema da deposição dos filmes por spin-coating.

4.1.4 Análise Térmica Diferencial (ATD) dos filmes finos

Da mesma forma que para os vidros, foram efectuadas análises térmicas para determinar, pelos picos exotérmicos, as possíveis temperaturas a que ocorrerá cristalização. Foram analisadas as resinas tratadas termicamente a 400 °C de LN, LN dopado com 1% de ferro e LN dopado com 1% de érbio. As análises foram efectuadas nos equipamentos *DTS 50* e *TGA 50*.

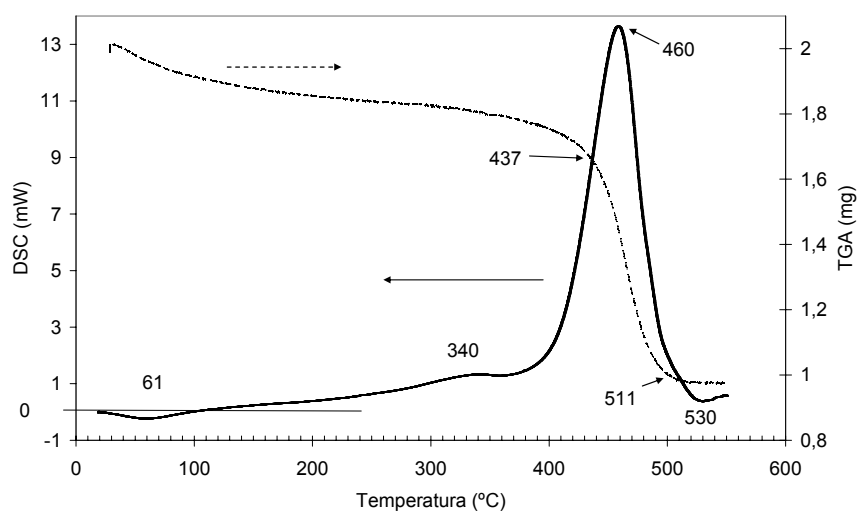


Figura 25 - ATD do comportamento da resina de LN. A linha contínua e mais grossa representa a variação diferencial de potência fornecida à amostra e a linha a tracejado a variação de massa.

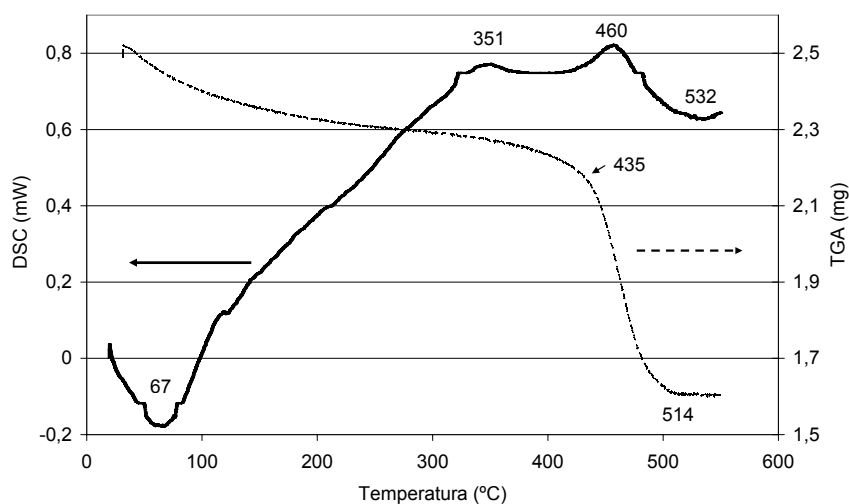


Figura 26 - ATD da resina de LN, dopada com 1% de ferro, em atmosfera de ar. A linha contínua e mais grossa é a variação diferencial de potência fornecida à amostra e a linha a tracejado a variação de massa.

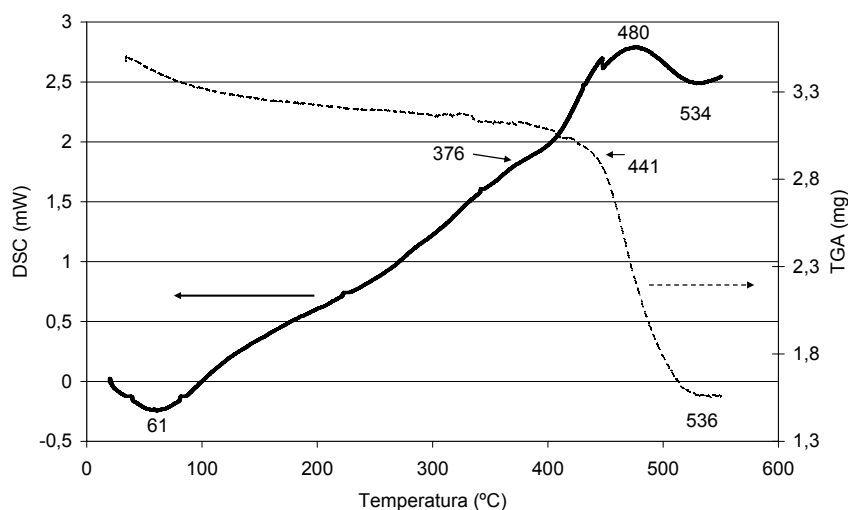


Figura 27 - ATD da resina de LN, dopada com 1% de érbio, em atmosfera de ar. A linha contínua e mais grossa é a variação diferencial de potência fornecida à amostra e a linha a tracejado a variação de massa.

Depois de efectuada a análise térmica diferencial das resinas verifica-se que existe um primeiro pico exotérmico ténue entre os 340 e os 376 °C. Algumas amostras foram tratadas a 300 °C e a 400 °C para verificar por DRX a possibilidade da ocorrência de cristalização a essas temperaturas. Após tratamento a estas temperaturas não foi detectada por DRX qualquer fase cristalina.

O pico exotérmico seguinte está entre os 460 e os 480 °C, o que nos levou a fazer tratamentos térmicos a 500 °C, 550 °C e a 600 °C pois existe uma tendência exotérmica nos gráficos das ATD's acima dos 550 °C.

4.1.5 Tratamentos térmicos dos filmes finos

Foram experimentados vários tipos de tratamentos térmicos baseados em trabalhos de outros investigadores:

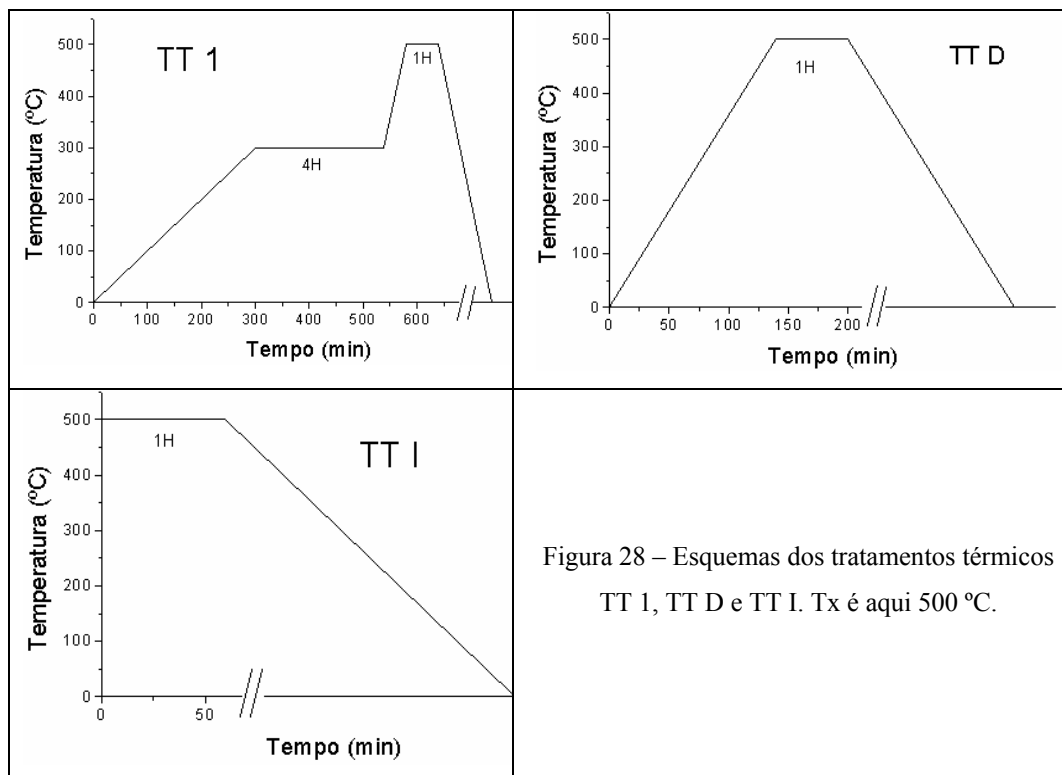
1 - O tratamento térmico (TT) 1 compreende uma rampa de aquecimento de 1 °C/min até aos 300 °C, onde é mantido durante 4 horas e depois 300 °C/hora até à temperatura pretendida (entre 500 °C e 600 °C), aí permanecendo durante 1 hora (figura 28);

2 - Em algumas amostras foi adicionada uma etapa ao tratamento do tipo 1 que consiste em pré-tratar a amostra durante 1 hora a 60 °C, este foi denominado TT tipo 2;

3 - O tratamento designado TT SD compreende um aquecimento com uma taxa de aquecimento de 60 °C/hora até aos 300 °C seguido de uma taxa de aquecimento de 300 °C/hora até à temperatura pretendida;

4 – Um outro tratamento, designado TT D, pressupõe uma taxa de aquecimento de 300 °C/min até à temperatura pretendida (ver figura 28);

5 – Finalmente, o TT I, consiste em introduzir as amostras no forno com este previamente à temperatura pretendida (ver figura 28);



Por microscopia óptica foi efectuada uma análise da morfologia superficial das amostras. Como se pode verificar pela figura 29, os melhores resultados em termos de obtenção de um filme denso, homogéneo e transparente são obtidos com o tratamento térmico TT I que implica a colocação imediata das amostras à temperatura de cristalização do LN.

Foi no entanto verificado que existem fendas micrométricas nos filmes e pequenas variações na espessura. Estes “problemas” podem estar associados à alta viscosidade das resinas [Lim06] e ao choque térmico devido à exposição imediata a altas temperaturas. Para evitar estes problemas a viscosidade da resina deve ser ajustada (pela adição de uma quantidade controlada de água) ou submeter os filmes a um pré-tratamento térmico.

4.1.6 Técnicas de caracterização – filmes finos

4.1.6.1 Microscopia óptica

Recorreu-se ao microscópio óptico (*Olympus BH-2*) para verificar a eficiência da limpeza, o aspecto geral e a morfologia superficial dos filmes preparados. São apresentadas fotografias de algumas amostras com ampliação de 16x (fig. 29). Verifica-se que em dimensão micrométrica, todas com exceção da amostra identificada com TT I, apresentam cristalização de estruturas.

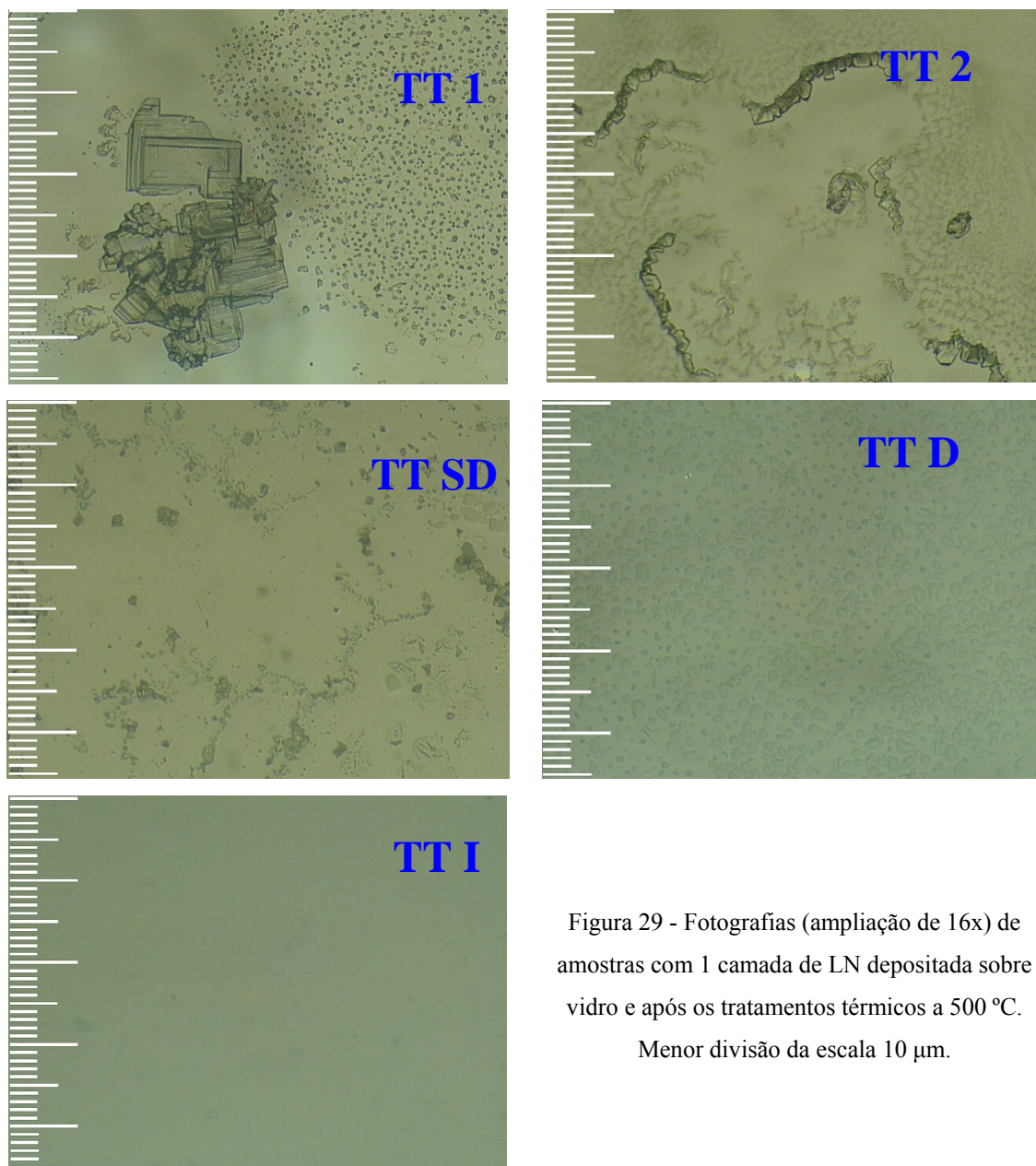


Figura 29 - Fotografias (ampliação de 16x) de amostras com 1 camada de LN depositada sobre vidro e após os tratamentos térmicos a 500 °C.

Menor divisão da escala 10 μm .

Os melhores resultados são obtidos com a exposição instantânea à temperatura de cristalização. Este facto deve-se talvez à alta viscosidade da resina que provoca a sua aglomeração.

4.1.6.2 Difracção por raios-X (DRX)

A descrição desta técnica encontra-se na secção 3.1.4.1. A identificação das fases cristalinas é realizada utilizando a base de dados disponibilizados pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de 2008.

4.1.6.3 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)

A microscopia electrónica de varrimento produz imagens de alta resolução da superfície das amostras e como tal permite analisar a morfologia da superfície, nomeadamente a existência de partículas nesta e os tamanhos e formas de grão, permite verificar a espessura dos filmes e verificar a composição química dos mesmos (EDRX – Espectroscopia de dispersão de raios-X). As imagens obtidas em MEV têm uma aparência tridimensional. Para o uso desta técnica as amostras devem ser condutoras pelo que, neste caso, é necessário depositar sobre estas uma substância condutora. Nas amostras estudadas foi depositado carbono. Os equipamentos utilizados foram os *Hitachi SU-70* e *Hitachi S4200*.

4.1.6.4 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman permite fazer um estudo dos modos rotacionais e vibracionais da molécula. Sendo sensível à estrutura local serve para o estudo da composição estrutural e permite a avaliação das propriedades ópticas das amostras. Adicionalmente e em particular para o LN podemos com esta técnica avaliar a estequiometria composicional e/ou a dopagem. Normalmente esta técnica é complementar da espectroscopia de infravermelho.

A espectroscopia de Raman foi efectuada com um laser de 532 nm, uma lente com ampliação 50x, num *Spex T64000* e com 3 acumulações, durante 90s.

A espectroscopia de micro Raman foi efectuada com um laser de 532 nm, uma lente com ampliação 50x, uma slit de 100 μm , uma rede de difracção de 1200 linhas/mm e com 2 acumulações, durante 2s.

4.2 Resultados e discussão – Filmes finos

4.2.1 DRX dos filmes finos

Foram efectuados DRX de várias amostras no sentido de identificar as fases formadas, a temperatura de tratamento térmico a partir da qual se formam as fases, analisar a influência do número de camadas e da temperatura de tratamento térmico. Apesar de várias tentativas efectuadas, não foi possível determinar a espessura dos filmes por DRX, no entanto tal facto comprova a rugosidade dos filmes.

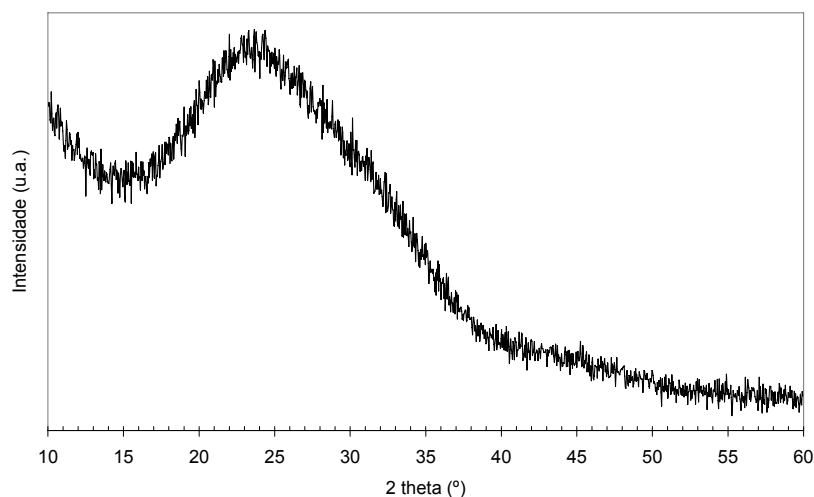


Figura 30 – DRX da amostra com 2 camadas em substrato de vidro tratada a 400 °C.

Da análise da figura 30 podemos verificar que as amostras de filmes finos tratadas até aos 400 °C são amorfas e podemos concluir que a formação de fases cristalinas ocorre entre os 400 °C e os 500 °C.

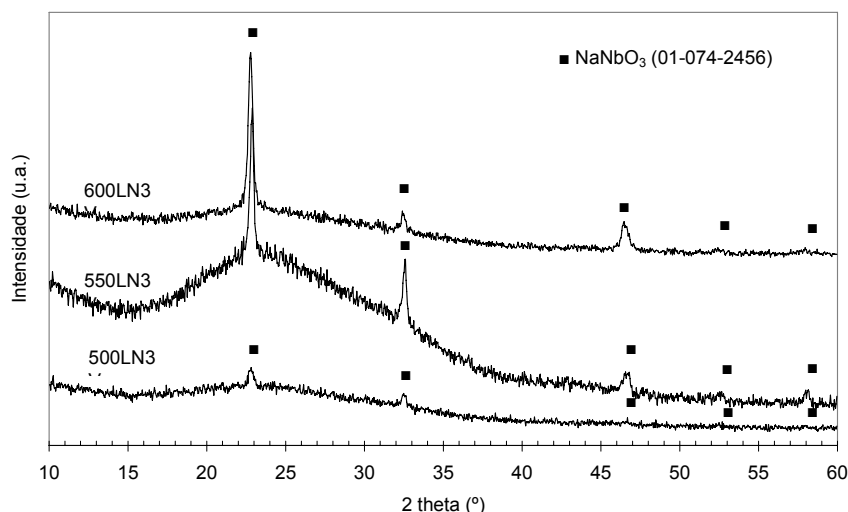


Figura 31 – DRX de filmes de LN com 3 camadas depositados em vidro e com tratamento térmico TT I a 500 °C, 550 °C e 600 °C.

Pela análise da figura 31 podemos verificar que nas amostras tratadas entre 500 °C e 600 °C, em substratos de vidro, ocorreu substituição iónica do lítio pelo sódio proveniente do vidro e em todas amostras foi detectado apenas NaNbO_3 . O sódio (Na) na forma de Na_2O faz parte da composição do vidro (14% - dado do fabricante) e tal foi comprovado por EDRX na MEV (ver tabela 4). De notar que o EDRX não permite quantificar qual a quantidade de sódio existente no filme pois parte do sinal é proveniente do substrato. Nesta figura é visível a influência da temperatura de tratamento térmico na intensidade do sinal DRX, ou seja, maior temperatura equivale a maior fase cristalina.

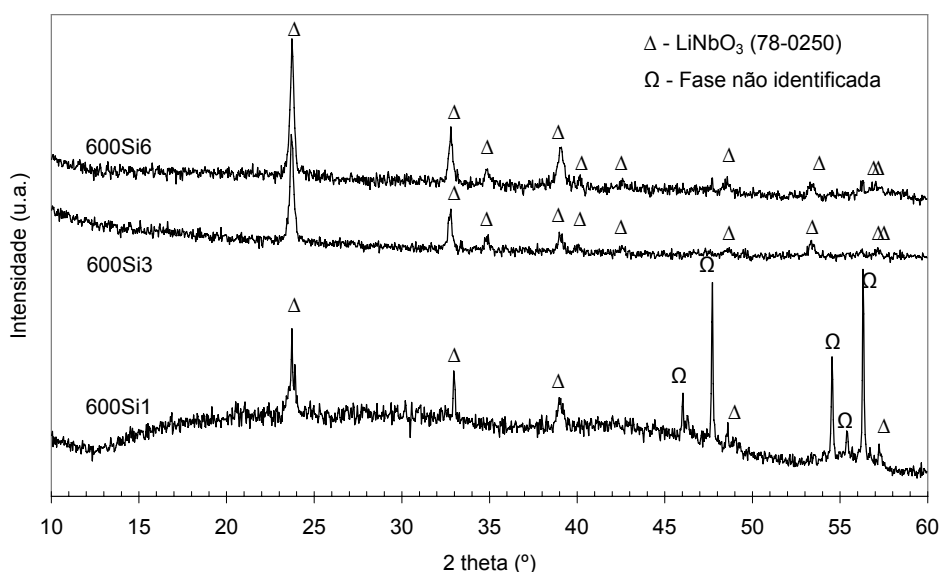


Figura 32 – DRX para filmes de LN com 1, 3 e 6 camadas, depositadas em Si (100) e tratamento térmico TT I.

Como podemos verificar da análise dos espectros de raios-X presentes na figura 32, no caso de os substratos serem de Si (100) temos formação do pretendido LiNbO_3 , apesar de na amostra apenas com 1 camada aparecer uma fase não identificada.

Maior número de camadas implica maior intensidade do espectro DRX e maior cristalização da fase identificada. De facto, este resultado é recorrente em todas as amostras analisadas por DRX, quer seja substrato de Si (100) (figura 32) ou de vidro (figuras 33, 34 e 35).

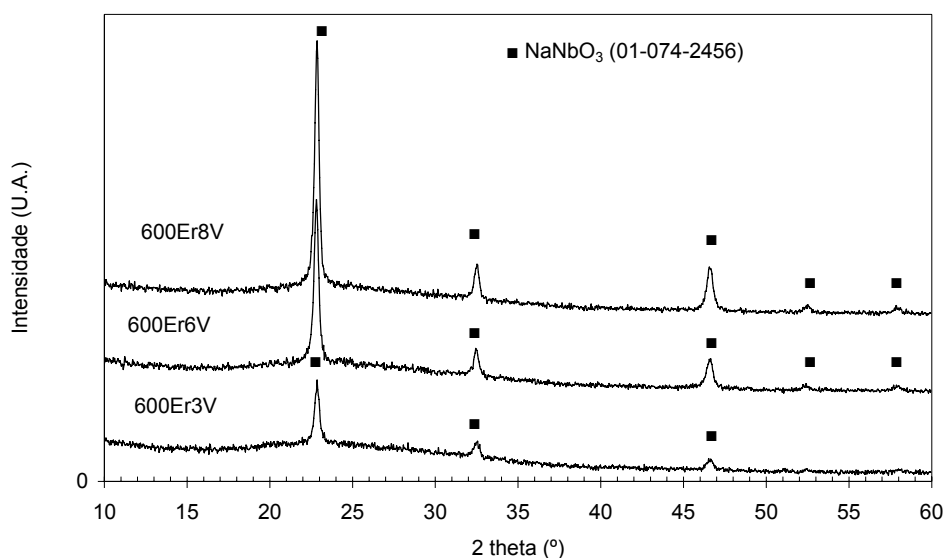


Figura 33 – Espectros de raios-X dos filmes com 3, 6 e 8 camadas, depositados num substrato de vidro e dopados com 1% molar de érbio.

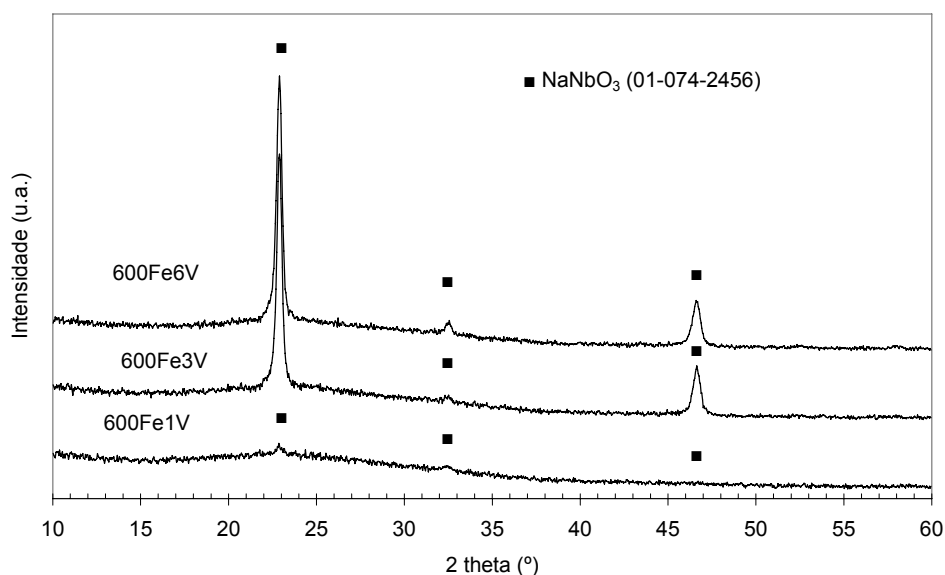


Figura 34 – DRX dos filmes com 1, 3 e 6 camadas, depositados em vidro e dopados com 1% molar de ferro.

No substrato de vidro, tanto nas amostras dopadas com 1% de Érbio como nas amostras dopadas com 1% de Ferro existe a substituição iónica do lítio pelo Sódio.

Apesar de não ser possível quantificar a quantidade de Na presente nos filmes podemos, no entanto, afirmar que quanto maior o número de camadas mais intensos são os máximos nos espectros de raios-X, factor indicativo da maior quantidade de NN cristalizado (ver figura 31).

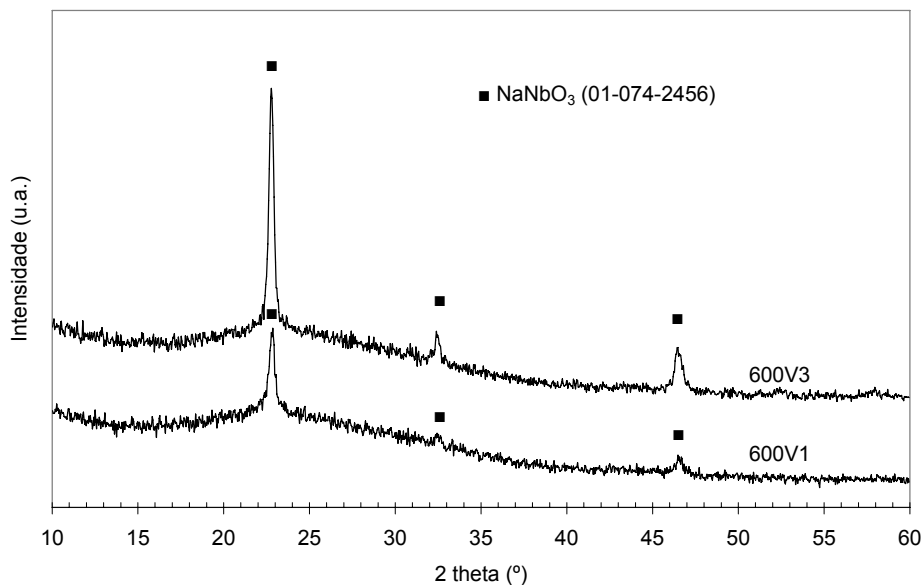


Figura 35 - DRX dos filmes com 1 e 3 camadas de LN, depositados em vidro.

4.2.2 EDRX dos filmes finos e substrato de vidro

Foi necessário comprovar as composições químicas do substrato de vidro e dos filmes preparados nesse substrato e em substrato de Si (100). Esta comparação serve para verificar que o substrato de vidro usado é do mesmo tipo que o respeitante aos dados recolhidos da internet do fabricante e que foi do vidro que veio o sódio detectado por DRX sob a forma de NN.

Os gráficos de EDRX dos filmes de LN em substrato de Si (100), com 6 camadas e tratado a 600 °C e de LN em substrato de vidro e dopado com 1% de ferro, com 6 camadas e tratado a 600 °C são apresentados nas figuras 36 e 37. Nos filmes depositados sobre Si (100) a fase detectada é o LN pretendido (o oxigénio detectado é cerca de 3 vezes o valor do nióbio). Adicionalmente, na tabela apresentada (tabela 4) verifica-se que no filme de LN dopado com érbio, este aparece na análise e apesar do erro ser maior que o valor medido ele está presente mas não é possível quantificar.

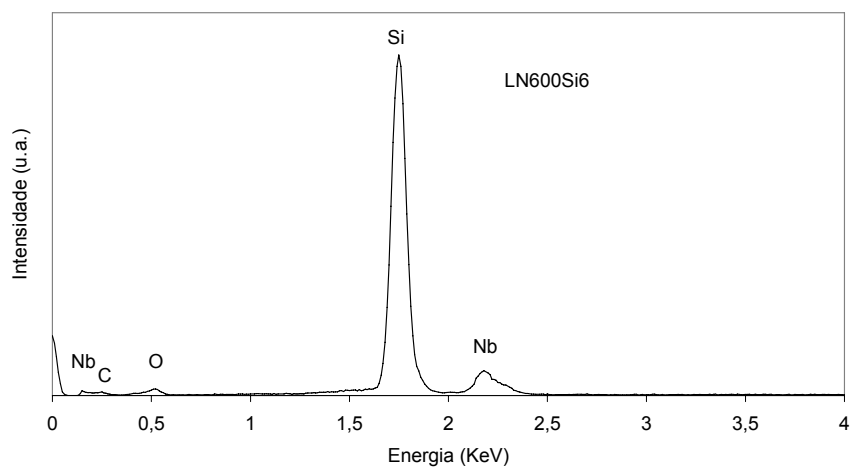


Figura 36 – EDRX do filme de LN com 6 camadas num substrato Si (100) tratado a 600 °C.

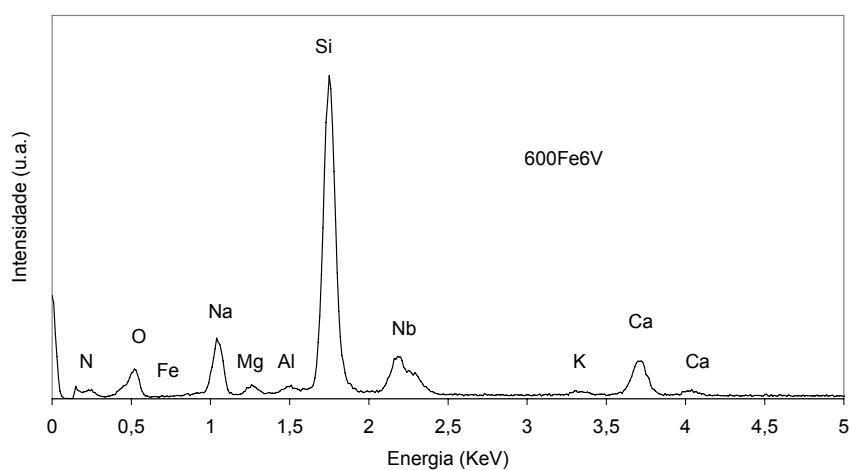


Figura 37 – EDRX do filme com 6 camadas em substrato de vidro, dopado com 1% de ferro tratado a 600 °C.

Tabela 4 – Comparação dos dados do fabricante (D.F.) com os elementos presentes no substrato de vidro (Vidro), filme fino de LN com 6 camadas dopado com 1% de érbio (Er6V) e em vidro e filme fino de LN com 6 camadas depositado em substrato de Si (100) (LN6Si).

	Nb (%)	O (%)	Na (%)	Si (%)	Er (%)	Mg (%)
D.F.			14 (Na ₂ O)	73 (SiO ₂)		4 (MgO)
Vidro		63,15 ±11,11	6,74 ±1,75	24,66 ±4,12		1,39 ±0,37
Er6V	3,42 ±0,55	55,15 ±10,58	8,19 ±2,59	27,10 ±5,68	0,05 ±0,08	0,98 ±0,42
LN6Si	9,03 ±1,41	27,86 ±5,67		63,11 ±15,14		

4.2.3 MEV dos filmes finos

Foram feitas micrografias da superfície dos filmes de modo a ser possível avaliar a morfologia superficial, o tamanho de grão e o tamanho das fendas. Estas foram tiradas com a ampliação em que era obtida a melhor qualidade da imagem e com ampliação idêntica para serem comparadas. É feita comparação com o trabalho efectuado por *Bouquet et. al.* [Bou99/1;Bou01], em que filmes de LN foram depositados em Si (111) e safira (001) por dip coating.

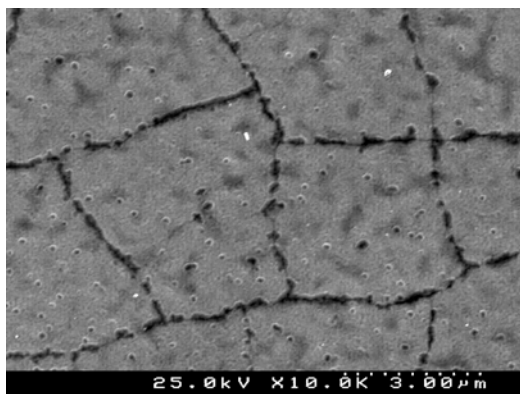


Figura 38 – Microscopia electrónica de varrimento do filme fino de LN com 6 camadas, depositado em substrato de Si (100) e tratado a 600 °C.

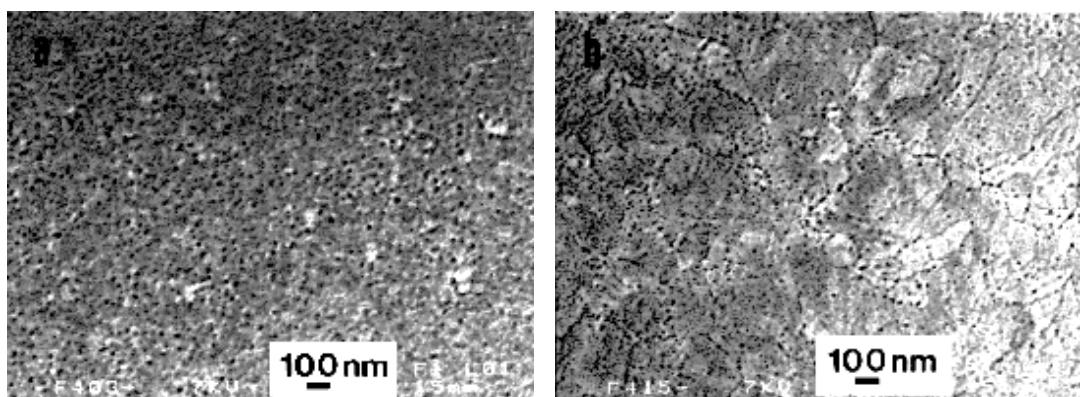


Figura 39 - MEV da superfície dos filmes da referência [Bou01]. a) cristalização camada após camada. b) cristalização após as 2 camadas depositadas.

A MEV apresentada na figura 39 do lado esquerdo é respeitante ao filme fino de LN tratado com o tratamento térmico tipo TT 1, após deposição de cada camada e do lado direito apenas ao fim de todas as camadas estarem depositadas. Apesar destes serem depositados em safira encontram-se algumas semelhanças (figura 38) em termos de morfologia superficial, estas são ainda mais evidentes quando se analisam as imagens das amostras em substrato de Si (imagens aqui não mostradas). É de evidenciar, de qualquer forma, que as amostras por nós preparadas em Si são mais fracturadas. Este facto deve ser atribuído à alta viscosidade das resinas e também ao choque térmico devido à colocação instantânea das amostras a temperatura igual ou superior a 500 °C.

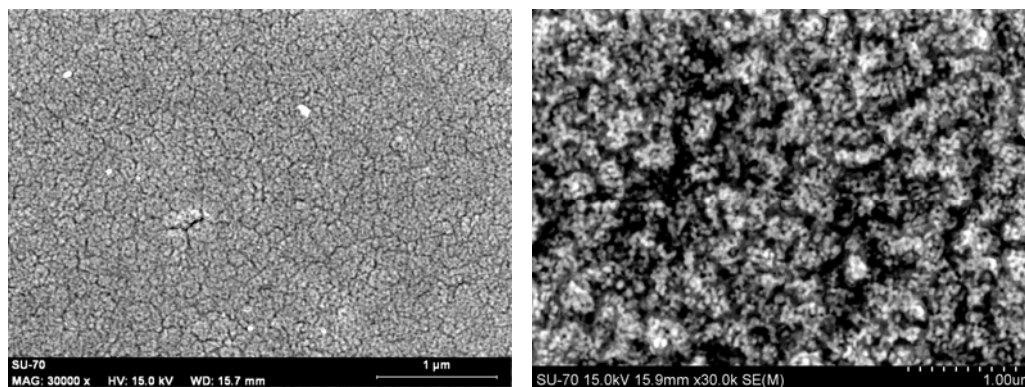


Figura 40 – MEV dos filmes finos de LN com 1 (esquerda) e 3 camadas (direita), depositados em substrato de vidro e tratado a 600 °C.

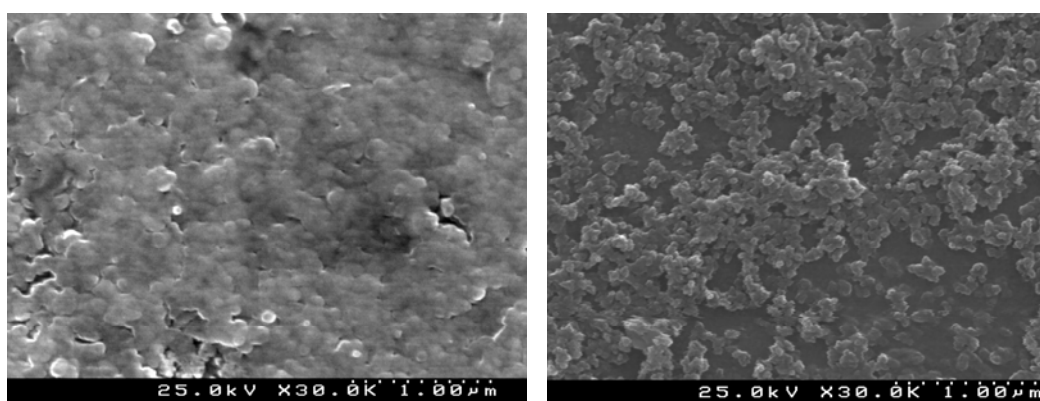


Figura 41 – MEV dos filmes finos de LN dopado com 1% de érbio (esquerda) e com 1% de ferro (direita), com 6 camadas, depositados em substratos de vidro e tratados a 600 °C.

Destas MEV's (figura 41) conclui-se que, apesar de nem o érbio nem o ferro serem detectados por DRX ou MEV nas respectivas amostras, a presença destes dopantes influencia de forma clara a morfologia superficial das amostras.

Foram feitas micrografias de superfície dos filmes finos pois estas permitem visualizar se a distribuição dos elementos é homogênea. A homogeneidade é verificada nas imagens seguintes.

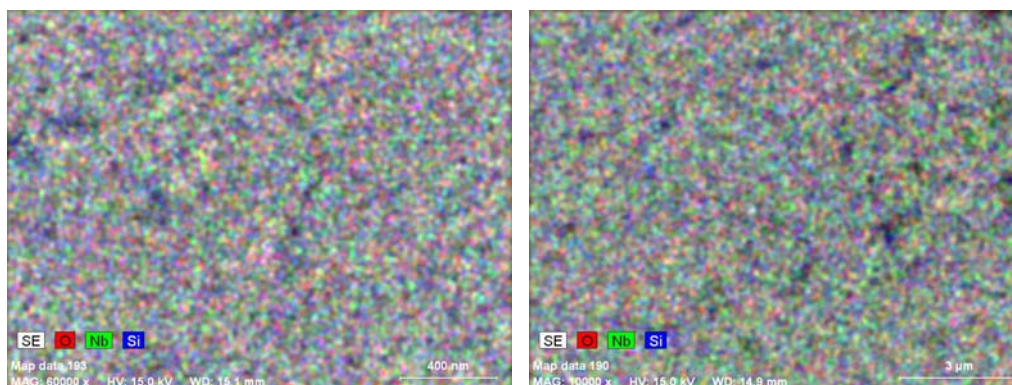


Figura 42 – Mapeamento dos elementos presentes na superfície de um filme fino de LN com 3 (esquerda) e 6 camadas (direita) em substrato de Si (100) e tratado a 600 °C.

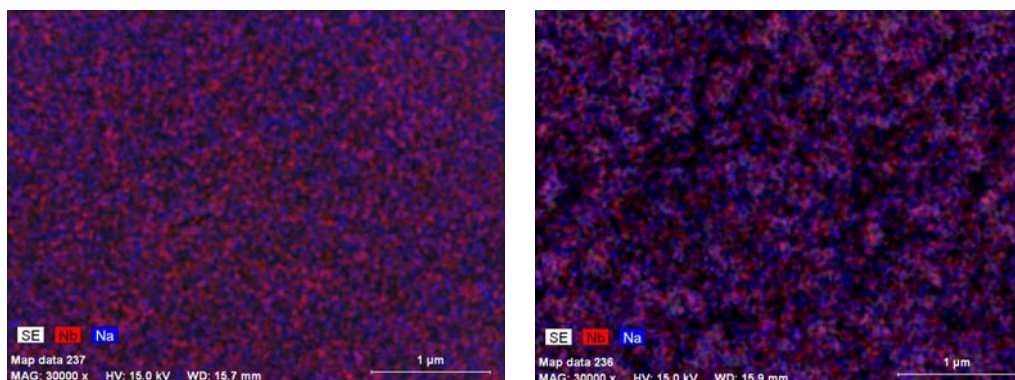


Figura 43 – Micrografias dos elementos presentes na superfície de um filme fino de LN com 1 (esquerda) e 3 camadas (direita) em substrato de vidro e tratado a 600 °C.

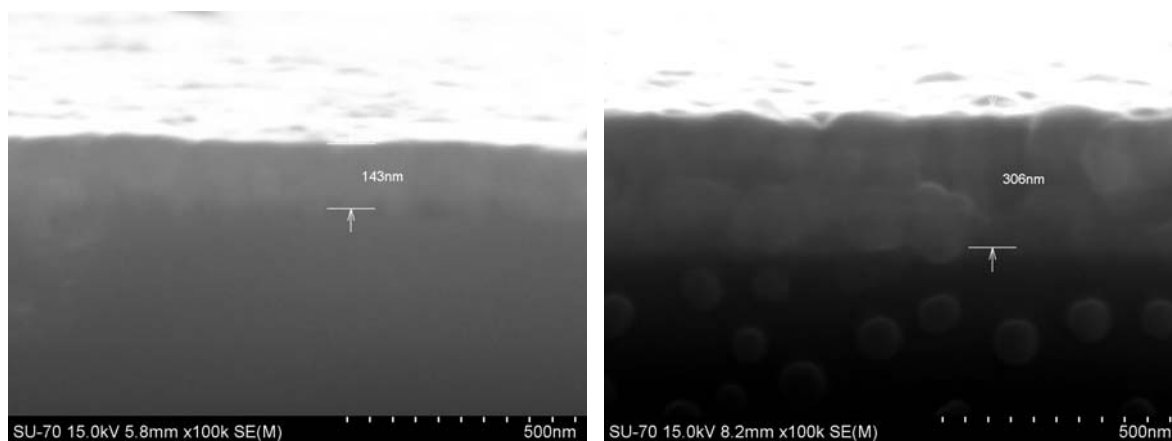


Figura 44 - MEV de perfis de: Filme de LN depositado sobre Si (100) com 3 camadas (esquerda) e filme de LN depositado sobre vidro com 3 camadas (direita).

Outra valia deste método consiste em determinar a espessura dos filmes pelas micrografias da interface substrato-filme. Na imagem (figura 44) a espessura do filme de LN depositado sobre Si (100) com 3 camadas é 143 nm, enquanto que o filme com 3 camadas e depositado sobre vidro apresenta uma espessura de 306 nm. Esta diferença é devida certamente ao facto do substrato de Si ser muito mais polido e como tal ter uma morfologia superficial muito mais lisa.

4.2.4 Raman dos filmes

Previamente aos tratamentos térmicos dos filmes finos, a resina de LN foi tratada a 550 °C pelo tratamento térmico TT I para verificar se ocorre a cristalização de LN nesta resina a essa temperatura. Esse espectro de *Raman* foi comparado com um de referência.

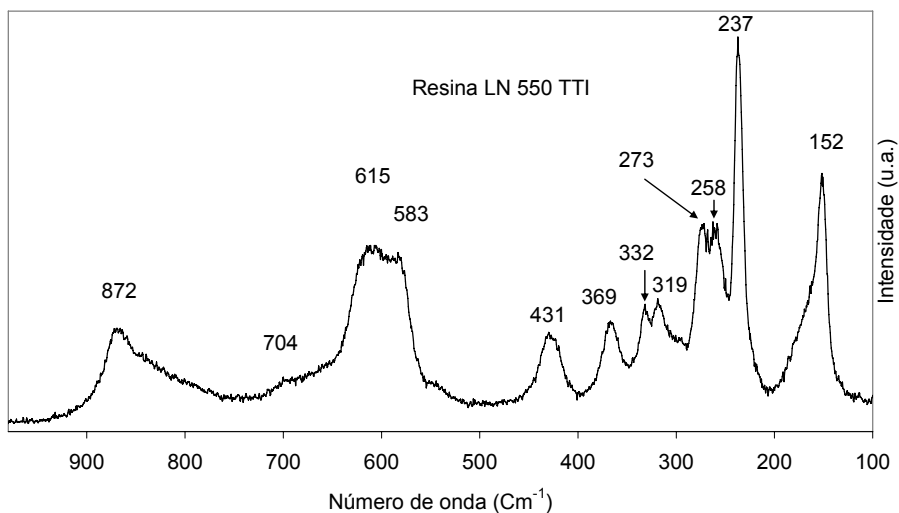


Figura 45 – Espectro de Raman da resina tratada com o tratamento TT I a 550°C

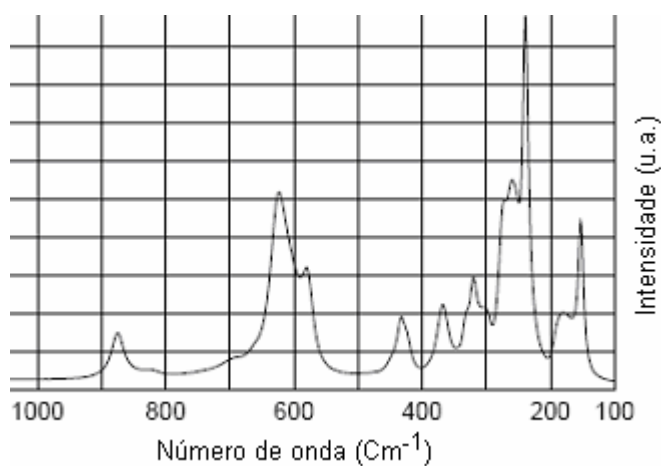


Figura 46 – Espectro de Raman (parcial) de LN retirado da página da *Sigma-Aldrich*.

Para os filmes depositados em Si (100) não foi detectado qualquer pico excepto o do silício, tal pode ser atribuído à espessura do filme que é muito menor que no caso do substrato de vidro, possivelmente só estava focado o substrato.

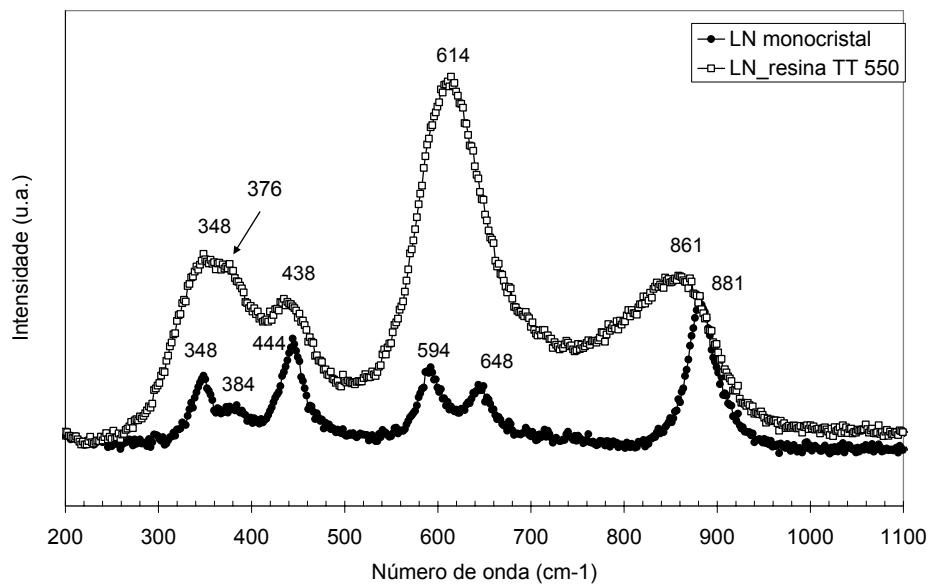


Figura 47 – Espectros de micro Raman do monocristal de referência e do pó de LN tratado a 550 °C.

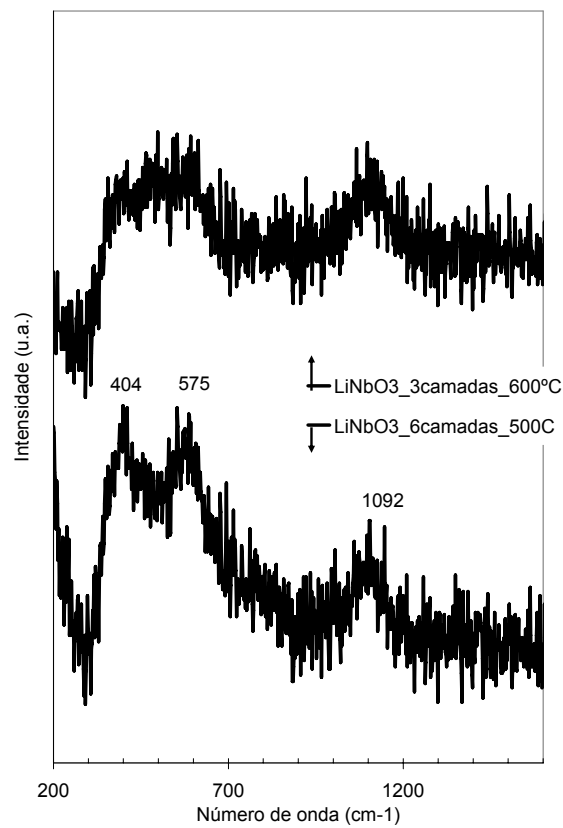


Figura 48 – Espectros de micro Raman de filmes finos de LN em substrato de vidro, 3 camadas tratado a 600 °C e 6 camadas tratado a 500 °.

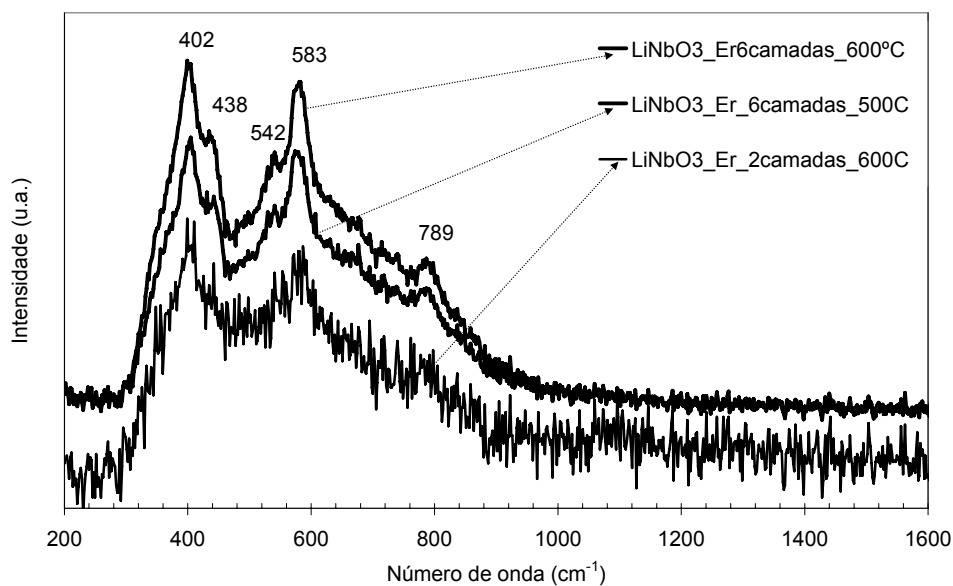


Figura 49 – Espectros de micro Raman de filmes finos de LN dopados com 1% de érbio em substrato de vidro, 2 camadas tratado a 600 °C, 6 camadas tratado a 500 °C e 6 camadas tratado a 600 °C.

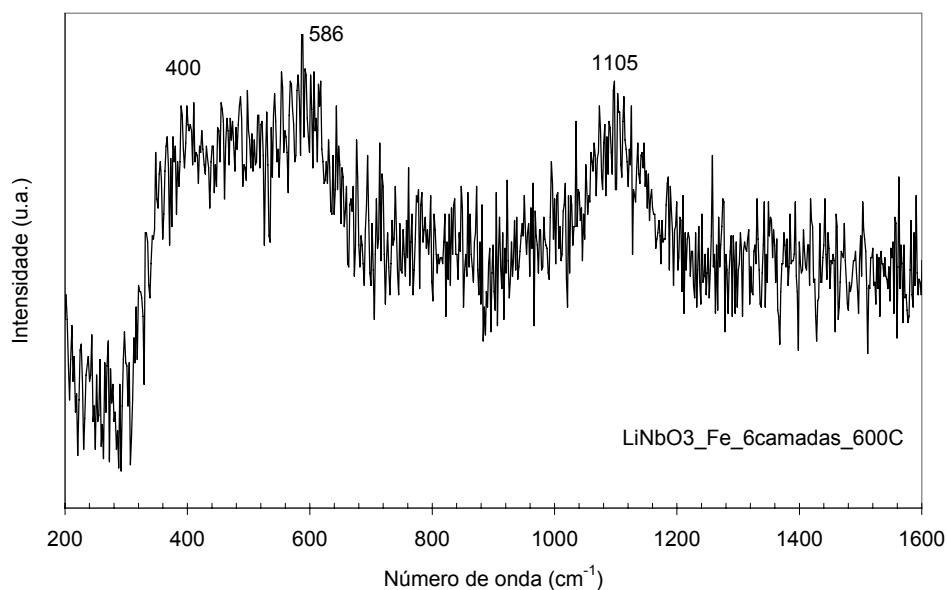


Figura 50 – Espectro de micro Raman de um filme fino de LN dopado com 1% de ferro, em substrato de vidro, 6 camadas tratado a 600 °C.

É conhecido o facto dos espectros *Raman* do LN serem muito sensíveis aos movimentos dos octaedros associados a transições de fase, que são por sua vez induzidos pela variação do tamanho das partículas e reflectem uma grande alteração nos modos associados com os octaedros NbO_6 [Vis08]. A região entre os 550 e os 670 cm^{-1} é resultado dos estiramentos da ligação Nb-O, envolvendo principalmente trocas dos átomos de oxigénio, as deformações angulares O-Nb-O

aparecem de 432 cm^{-1} para menores números de onda e estão fortemente acopladas com os estiramentos Li-O e deformações angulares O-Li-O [Rep99].

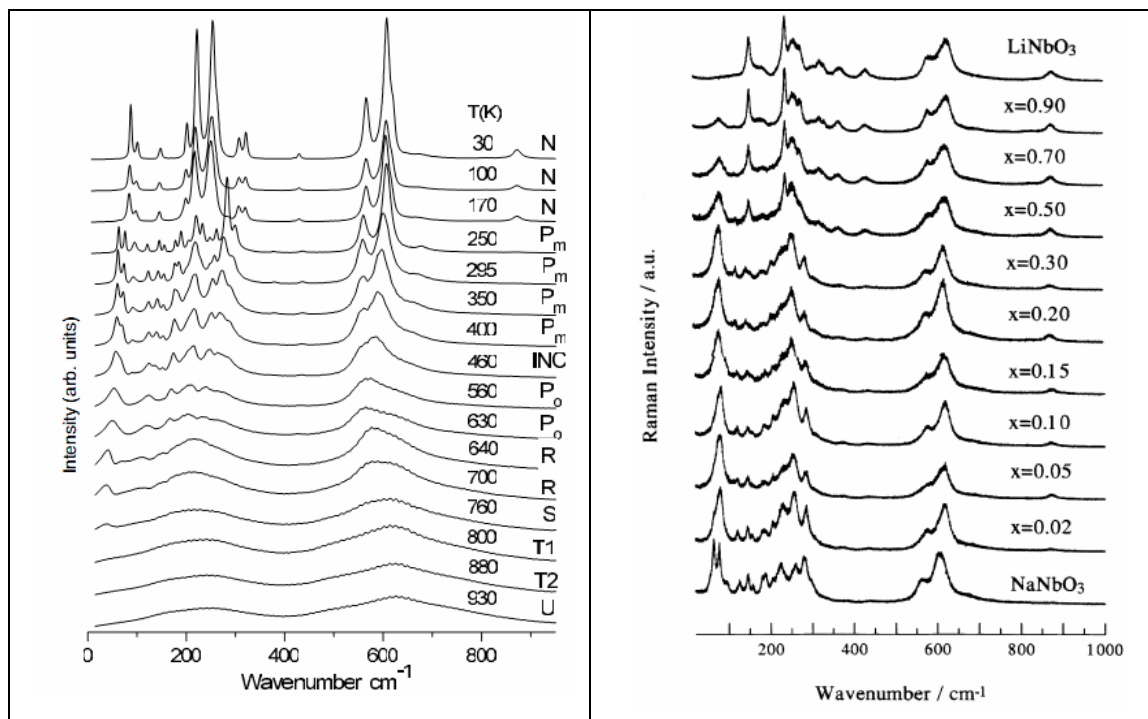


Figura 51 – Espectros de Raman para várias temperaturas de um monocristal de NN, figura retirada de [Yuz05] (esquerda). De pós de LNN com várias composições de [Jua99] (direita).

Segundo o modelo de *Ross* [Ross70] os modos vibracionais do cristal de NN podem ser considerados como modos internos do octaedro de NbO_6 e das transições da célula unitária envolvendo movimentos de catiões. Estes modos isolados do NbO_6 podem ser decompostos em duas ligações puras de vibração por estiramentos $A_{1g}(\nu_1)$ e $E_g(\nu_2)$, duas vibrações de deformação angular intra-ligações ν_5 e ν_6 de simetria F_{2g} e F_{2u} e ainda duas vibrações ν_3 e ν_4 de simetria F_{1u} , consideradas como a combinação de estiramento e deformação angular.

Por comparação, verifica-se que os espectros de *Raman* dos pós são diferentes dos espectros dos filmes correspondentes depositados em substrato de vidro. Este resultado sugere que o substrato influencia de forma significativa a estrutura cristalina que, através do tratamento térmico, cresce em cima deste. A comparação com o espectro de referência para o NN, (figura 51 a 295 K), também não é, à primeira vista, evidente. No entanto a presença das bandas em redor dos 600 cm^{-1} , (que correspondem aos modos ν_2 (menos intenso) e ν_1), e o facto de em redor dos 400 cm^{-1} também existirem duas bandas, ainda que não estejam bem definidas, aliado aos resultados de raios-X levam-nos a concluir que existe uma troca iónica entre o Li^+ existente na resina e o Na^+ existente no substrato.

Para amostras “bulk”, (cristal de LN com 0,5 % molar de Er), existe um desvio para números de onda menores e alargamento dos picos quando comparados com o espectro Raman do monocristal de LN muito próximo do estequiométrico [Mat06]. *Zhang* [Zha06] obteve para um

cristal de LN picos aos 328, 360, 428, 576, 606 ($A_1(T0)$) e 868 cm^{-1} , sendo interessante notar que o pico aos 606 cm^{-1} desloca-se para os 614 cm^{-1} quando a amostra sofre um tratamento térmico que consiste num rápido aquecimento até aos $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (num minuto, demorando o mesmo tempo a arrefecer). *Hu* e colegas [Hu91] obtiveram bandas de LN centradas em 320, 365 (ν_4 , E(T06)-vibrações Li-O), 431, 440, 578 (ν_2), 620 (ν_1) e 875 cm^{-1} ($\nu_5+\nu_1$). *Ross* e colegas [Ross70] obtiveram, entre valores teóricos e medidos para o LN: 334, 370 ($\nu_4(F_{1u})$), 432, 582 ($\nu_2(A_{1g})$), 628 ($\nu_1(F_{1u})$) e 876 cm^{-1} , valores muito semelhantes aos registados por *Hu*, muito embora a banda centrada aos 370 cm^{-1} tenha atribuições diferentes. Por sua vez *Juang* e colegas [Jua94/99] obtiveram, para o $\text{Li}_{0,02}\text{Na}_{0,98}\text{NbO}_3$, bandas de *Raman* centradas aos 375 (ν_4), 432, 573 (ν_2), 612 (ν_1) e 870 cm^{-1} ($\nu_5+\nu_1 = 253+612$) cm^{-1} , verificando-se que são muito próximas às do LN.

No espectro de pó do LN, tratado a $550\text{ }^\circ\text{C}$, (figura 47), existem picos a 348, 376 (que poderá ser a vibração $\nu_4(F_{1u})$), 438, 614 (atribuído a ν_1) e 861 (poderá ser $\nu_5+\nu_1$) cm^{-1} . De notar que neste espectro não aparece o pico aos $573\text{--}582\text{ cm}^{-1}$ correspondente a ν_2 , A_{1g} . Este pico, E(T08), aos 580 cm^{-1} corresponderá às vibrações O-O de estiramento dos octaedros NbO_6 , o pico $A_1(T04)$ em 614 cm^{-1} corresponderá a distorções do mesmo octaedro [Zha06/2].

No caso de LN dopado com Er os picos correspondentes aos estiramentos Nb-O e Li-O deslocam-se para menores números de onda. Analisando os espectros das figuras 48, 49 e 50 verifica-se a existência de duas bandas, centradas entre entre 400 e 404 cm^{-1} e entre os 575 e os 586 cm^{-1} . A adição do érbio provocou o aparecimento no espectro de Raman de duas bandas adicionais centradas em 438 e 542 cm^{-1} e possivelmente provocou o deslocamento da banda centrada aos 1092 cm^{-1} para os 789 cm^{-1} . No espectro dos filmes de LN depositados sobre vidro aparece uma banda centrada aos 1092 cm^{-1} (figura 48) que deverá corresponder ao pico observado aos 1105 cm^{-1} do filme dopado com ferro (figura 50).

Para o NN, *Wang* e colegas [Wang96], obtiveram picos a 375 (ν_4), 438, 564 (ν_2), 608 (ν_1) e 868 cm^{-1} ($\nu_5+\nu_1$), no espectro da figura 49 aparece um pico exactamente aos 438 cm^{-1} .

Como o Na que forma o NN vêm do substrato de vidro, então é provável que muito do Nb fique livre para se ligar a O e assim formar octaedros “livres”. É pois mais provável que seja este o caso nos filmes em substrato de vidro e a causa de aparecerem bandas em redor dos 400 cm^{-1} , bandas estas que deverão respeitar a deformações angulares O-Nb-O.

Da análise da figura 49 comprova-se que, tanto o aumento do número de camadas como o aumento da temperatura de tratamento térmico resultam num sinal *Raman* mais intenso, concordante com os resultados obtidos por DRX, existe maior cristalização de NN. Na figura 48 com 6 camadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ temos melhor sinal que com 3 camadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

5. Conclusões

5.1 Vidros

Não foi possível nestes termos conseguir vidros com a fase pretendida de KN, aparecem fases de SiO_2 a menores temperaturas que as fases com K o que constitui um problema grave, (impedimento de usar estas amostras em aplicações ópticas/optoelectrónicas). Este facto poderá estar associado aos tratamentos térmicos. Verificou-se que o aumento do período de permanência a uma certa temperatura não tem grande influência nos resultados. Seria aconselhável tentar variar os tratamentos térmicos e verificar a sua influência a nível de resultados, talvez usando rampas de aquecimento mais rápidas e/ou diminuir ou aumentar o tempo de permanência nos patamares.

Outra possível razão para não termos obtido os resultados desejados poderá ser o facto de não estarmos a usar um precursor de potássio adequado, um dos caminhos a seguir poderá ser experimentar usar K_2O na preparação do gel.

Foi verificado que as amostras preparadas apresentam resultados DRX, respeitantes às fases principais, idênticos. Em todas as amostras tratadas a partir dos 900 °C aparece a fase $\text{K}_2(\text{NbO})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ e a partir dos 1000 °C aparece a fase $\text{K}_{2.6}\text{Nb}_{11.6}\text{O}_{30}$, da qual aparecem já algumas evidências nas amostras tratadas a 900 °C. Um aspecto porventura interessante seria o tratamento térmico das amostras a temperaturas mais elevadas pois, pela análise das ATD's parece que se dá a formação de novas fases ou a definição das fases cristalográficas já detectadas. Apesar de tal não ser proveitoso para os propósitos deste trabalho pois devido à cristalização de SiO_2 a temperaturas inferiores às dos niobatos de potássio as amostras tornam-se opacas na região do visível, tornando-as impróprias para as aplicações ópticas/electroópticas. Poderá no entanto ser interessante para outras aplicações. De notar que o aumento da temperatura de tratamento térmico leva ao aumento da cristalização de fases com K.

Nos gráficos das medidas eléctricas efectuadas no LCR são evidentes as diferenças entre as amostras amorfas e os vidros cerâmicos. Foram obtidos valores muito interessantes de constante e perda dieléctrica, assim, de uma forma geral: foi verificado que tanto a duração como a temperatura de tratamento térmico exercem grande influência nos resultados obtidos; podemos relacionar quase todas as diferenças nos resultados obtidos com as fases cristalinas detectadas por DRX. Pelo ajuste da duração e temperatura de tratamento térmico é possível ajustar as propriedades dieléctricas dos vidros e vidros cerâmicos preparados. O modelo de M'' permite verificar a existência de um fenómeno de relaxação a altas frequências em todas as amostras. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico verifica-se, na região de altas frequências, um deslocamento do máximo de relaxação para frequências inferiores indicando um aumento do tempo de relaxação.

Será interessante tratar estes vidros com diferentes durações de tratamento térmico e a diferentes temperaturas para assim fazer um estudo da variação das propriedades eléctricas em

função do tratamento térmico efectuado e fazer também a comparação com a(s) fase(s) cristalina(s) obtida(s) .

Devido às dificuldades encontradas durante todas as etapas do processo, devido às razões supracitadas, devido à falta de indícios de melhoria de resultados ópticos e devido principalmente à dificuldade na reprodutibilidade das amostras foi decidido pausar o trabalho da produção de vidros com KN pelo processo sol-gel e “continuar” o trabalho em sol-gel mas na produção de filmes finos de LN e de LN dopado com vários elementos que poderão apresentar vantagens ao nível das possíveis aplicações ferroeléctricas, ópticas e/ou optoelectrónicas.

5.2 Filmes Finos

O método de *Pechini* foi adaptado com sucesso e de forma simples, na produção relativamente rápida de resinas com niobatos de lítio, (resina com LN, LN dopado com 1% e 10% molar de ferro, 1% molar de érbio e 1% molar de európio). Pela análise de algumas amostras tratadas entre 300 °C e 600 °C e por ATD's foi verificado que os niobatos cristalizam em redor dos 460 °C.

Foram depositados por spin coating filmes finos com 1, 3 e 6 camadas em Si (100) e em todos eles foi detectada uma fase de LN (78-0250). No filme com 1 camada aparece já LN e uma fase não identificada mas tal resultado terá de ser verificado pois pode ser fruto de alguma contaminação durante uma das etapas do processo para esta amostra em particular. Estes filmes apresentam-se densos, com poros, alguma rugosidade superficial e com fendas. As fendas nos filmes poderão ser devidas tanto à alta viscosidade da resina como ao choque térmico induzido pelos tratamentos térmicos. Os tratamentos poderão ser adaptados e a viscosidade da resina pode ser ajustada pela adição de quantidades controladas de água de modo a tentar ultrapassar este problema.

No caso de substratos de vidro foram depositados por spin coating filmes finos desde 1 até 8 camadas. Todas os espectros de difracção de raios-X das amostras, tratadas entre 500 °C e 600 °C e sendo LN dopado ou não, revelaram apenas a presença de NN (01-074-2456), indicando assim que ocorre substituição iónica do lítio pelo sódio do substrato.

Pelas análises DRX e *Raman* verifica-se que a intensidade dos máximos é proporcional ao número de camadas e à temperatura de tratamento térmico. As MEV indicam que nestes filmes não aparecem fendas, tal facto deverá ser atribuído, em princípio, ao mecanismo de troca iónica e sendo o Na também conhecido por “preencher” as fronteiras de grão será um factor positivo na garantia da coesão dos filmes.

Estes filmes apresentam diferentes aspectos que podemos comparar pelas micrografias MEV apresentadas para todas as amostras tratadas a 600 °C. Nos filmes de LN depositado sobre vidro temos um tamanho de grão pequeno e uma morfologia superficial tipo “casca de laranja”. Nos filmes de LN dopado com 1% de érbio a morfologia superficial apresenta-se lisa e apesar de não ser

possível determinar exactamente o tamanho de grão vemos que é maior que no caso de LN não dopado. No caso do filme de LN dopado com 1% de ferro a morfologia superficial é bastante rugosa e o tamanho de grão é também maior que no caso dos filmes de LN não dopado. Estas considerações levam-nos a pensar que apesar de os dopantes não terem sido detectados nas análises DRX eles estejam de facto a exercer alguma influência a nível estrutural aquando da cristalização do NN ou no mecanismo de troca iónica.

As análises de *Raman* revelam que com este método e a partir da resina preparada obtém-se o cristal de LN pretendido. Não foi possível obter espectros dos filmes depositados em Si (100), tal limitação deverá ser respeitante à menor espessura dos filmes depositados neste substrato (facto comprovado por MEV). Dos filmes de LN depositados em substratos de vidro, os dopados com 1% molar de érbio são os que apresentam um sinal mais intenso, tendo os espectros a mesma forma geral mas com o aparecimento de duas novas bandas e possível deslocação de uma outra. Como tinha sido também comprovado por MEV, apesar de por DRX só ser detectada a fase cristalina de NN, de facto podemos concluir que a presença de dopantes altera de modo significativo a morfologia superficial dos filmes. Por *Raman* verifica-se que também temos influência nas ligações e nos modos de vibração. Todas estas diferenças serão certamente decorrentes do mecanismo de troca iónica. Foram feitas tentativas de fazer corresponder as bandas com valores de referência, mas não foi, de forma inequívoca, possível fazer essa identificação. Talvez a dificuldade se deva à falta de controlo nas quantidades de Na que do substrato se ligam para formar NN deixando assim muitos Nb livres (muitas bandas de vibrações dos octaedros NbO_6). Terá de ser efectuada uma análise por espectroscopia IV para melhor interpretar os resultados obtidos.

Os filmes depositados em Si (100) com 3 camadas têm uma espessura de 143 nm, enquanto que os depositados em vidro com 3 camadas apresentam uma espessura de 306 nm. A maior espessura do filme em substrato de vidro deve-se certamente à maior rugosidade superficial dos substratos de vidro que assim “prendem” maior quantidade de resina aquando da deposição por spin coating. Uma maior rugosidade implica também uma maior área de superfície de contacto com a resina.

O trabalho a desenvolver compreende a deposição de filmes finos de LN dopados em substratos de Si, várias camadas para comparação de resultados. A melhoria do processo testado, pode passar pelo ajuste da viscosidade das resinas (pela adição de quantidades controladas de água desionizada), sempre com o objectivo de obter filmes opticamente transparentes, densos, com morfologia superficial menos rugosa, sem fendas e sem poros.

Referências:

- [Alves02]. – *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 1, 69-77, 2002;
- [Bra95] - *Thin Solid Films* 264 (1995) 4- 10;
- [Bri07] – Tese de Mestrado - Estudo das Propriedades Físicas de Vidros com Cristalites de Niobatos, Raquel Celina da cruz Figueira Brinca, Universidade de Aveiro, 2007
- [Bou03] – *Ferroelectrics*, 288: 315–326, 2003;
- [Bou01] – *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1521–1524;
- [Bou99/1] – *J. Mater. Res.*, Vol. 14, No. 7, Jul 1999;
- [Bou99/2] - *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 1447-1451;
- [Fang07] - *Journal of Alloys and Compounds* 438 (2007) 317–320;
- [Gra06] – Tese de Doutoramento - Preparação e Caracterização Física de Vidros com LiNbO_3 e NaNbO_3 , Manuel Pedro Fernandes Graça, Universidade de Aveiro, 2006
- [Gra06/2] – *J. Mater Sci.* **41** (2006) 1137–1144;
- [Hir03] - *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 435–440;
- [Hu91] – *J. Raman Spectrosc.*, 22, 333 (1991);
- [Jain04] - *Ferroelectrics*, 306: 111–127, 2004;
- [Jean94] - *IEEE Transactions on components, Packaging, and Manufacturing Technology-Part B, Advanced Packaging*, Vol 17 No 2. MAY 1994;
- [Jua99] - *Solid State Communications* 111 (1999) 723–728;
- [Jua94] - *J. Appl. Phys.* 76 (S), 15 September 1994;
- [Kil07] - *Applied Surface Science* 253 (2007) 8263–8267;
- [Klee92] - *J. Appl. Phys.* **72** (1992), p. 1566;
- [Lai07] – *J. Sol-Gel Sci. Techn.* (2007) 42:287–292;
- [Li97] – *Thin Solid Films* 298 (1997) 165-169;
- [Lim06] - *J Mater Sci: Mater Electron* (2006) 17: 593–596;
- [Lock08] - *NRL/MR/6750--08-9092*;
- [Mat06] - *Optical Materials* 28 (2006) 1292–1295;
- [Ono98] - *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [7] 1749–56 (1998);
- [Ono96] – *J. Amer. Ceram. Soc.*, 79, 1343 (1996);
- [Popa03] - *Catalysis Today* 78 (2003) 519–527;
- [Ross70] - *J. Phys. C* 3 (1970) 1785;
- [Rep99] - *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999) 819–825;
- [Sim05] - *Materials Letters* 59 (2005) 598– 602;
- [Sim04/1] - *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1607–1613;
- [Sim03/1] - *Materials Characterization* 50 (2003) 239– 244;
- [Sim03/2] - *Materials Letters* 57 (2003) 2333– 2339;
- [Sim02] - *Ceramics International* 28 (2002) 265–270;
- [Sou02] – *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 6B. 1067-1073, 2002;
- [Tom00] - *Vacuum* 58 (2000) 396;403;
- [Vas03] - *Thin Solid Films* 436 (2003) 213–219;
- [Vis08] - *Solid State Sciences* xxx (2008) 1–8;
- [Wang96] - *Journal of Molecular Structure* 385 (1996) 1-6;
- [Web05] - *Thin Solid Films* 493 (2005) 139 – 145;
- [Yang06] - *Materials Letters* 61 (2007) 2658–2661;
- [Yuz05] - *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 4977–4990;
- [Zha06] - *Physica B* 388 (2007) 390–392;
- [Zha06/2] - *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 957–963;
- [Zhao06] - *Thin Solid Films* 515 (2006) 1455–1460;
- [Zha00] – *CLEO 2000*,317, cwk39;